

Neue Derivate vom Rhodanamin und Thiohydroxylamin

von

Klaus Kraft
aus Nürnberg

1965



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548813_0101

Neue Derivate

vom

Rhodanamin und Thiohydroxylamin

der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen - Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

Klaus K R A F T

aus

Nürnberg

Als Dissertation genehmigt
von der
Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität
Erlangen - Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Februar 1965
Dekan: Universitätsprofessor Dr. Th. Ernst
Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. A. Meuwesen
Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. H. Behrens



Meinen Eltern!

Vorliegende Arbeit wurde von Juli 1962 bis Juli 1964
im Institut für Anorganische Chemie der Universität
Erlangen - Nürnberg ausgeführt.

Meinem sehr verehrten Lehrer,

Herrn Univ.-Prof. Dr. Alwin Meuwsen,
danke ich herzlich für das meiner Arbeit stets ent-
gegengebrachte Interesse sowie für viele Ratschläge,
die ich während der Ausführung dieser Arbeit von ihm
erhalten habe.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Zusammenfassung	1
Allgemeiner Teil	3
<u>Rhodanamin</u>	3
Saure Hydrolyse	4
Alkalische Hydrolyse	4
<u>Alkyl- und Dialkyl-rhodanamine</u>	5
<u>Alkyl- di-rhodanamine</u>	6
Saure Hydrolyse	7
Alkalische Hydrolyse	8
<u>Ald-rhodanamine</u>	8
Saure Hydrolyse	9
<u>Thio-oxime</u>	10
Saure Hydrolyse	12
Alkalische Hydrolyse	14
<u>Aminierung von Cyanid</u>	14
<u>Aminierung von Cyanat</u>	15
Versuchsteil	17
Ausgangsstoffe	17
Analysenmethoden	26
<u>Rhodanamin</u>	27
Reduktion mit HJ	28
Saure Hydrolyse	29
Alkalische Hydrolyse	31
<u>Alkyl-rhodanamine</u>	31
Isopropyl-	32
Di-(n-propyl)-	33
Di-(n-butyl)-	34
Piperidyl -	34

	Seite
Alkalische Spaltung	35
<u>Alkyl-di-rhodanamine</u>	36
n-Butyl -	36
Saure Hydrolyse	37
Alkalische Hydrolyse	39
n-Propyl-	40
<u>Ald-rhodanamine</u>	40
Cinnamal -	40
Reduktion mit HJ	42
Saure Hydrolyse	43
Benzal -	45
o-Nitro-benzal -	46
m-Nitro-benzal -	47
o-Chlor-benzal -	47
Anisal -	48
Piperonal -	49
<u>Thio-oxime</u>	50
Cinnamal-	50
Saure Hydrolyse	51
Alkalische Hydrolyse	53
Benzal -	54
o-Nitro-benzal -	55
m-Nitro-benzal -	55
o-Chlor-benzal -	56
Anisal -	57
Piperonal -	58
<u>Cyanamid</u>	59
<u>Reaktion von OCN^- mit $\text{H}_2\text{NOSO}_3^-$</u>	60
Literaturverzeichnis	62

Z U S A M M E N F A S S U N G

Durch Aminierung von Rhodanid mit Hydroxylamin-O-sulfonsäure wurde auf neuem Weg bekanntes Rhodanamin (1), $\text{H}_2\text{N-SCN}$, hergestellt. Seine durch LECHER 1923 bereits untersuchte saure und alkalische Hydrolyse wurde **nach-**geprüft und bestätigt.

Monoalkyl- und Dialkyl-choramine wurden in absol. CH_3OH mit KSCN umgesetzt. Es wurden Isopropyl-, Di-(n-propyl)- und Di-(n-butyl)-rhodanamin als im HV destillierbare Flüssigkeiten, die bei -20° tagelang haltbar sind, erstmals hergestellt.

n-Butyl- und n-Propyl-di-rhodanamin wurden als ~ 75 proz. gelbbraune, sehr zersetzliche Öle aus Alkyl-di-chloramin und KSCN in absol. CH_3OH erhalten.

N-Chlorimine, Ar-CH=N-Cl , reagieren in absol. CH_3OH mit KSCN zu den bislang unbekannten Ald-rhodanaminen, Ar-CH=N-SCN . Sieben wohl kristallisierende Vertreter wurden gewonnen: Cinnamal-, Benzal-, o-Nitrobenzal-, m-Nitro-benzal-, o-Chlor-benzal-, Anisal- und Piperonal-rhodanamin. Die Verbindungen oxydieren HJ. Diese Reaktion wurde zur Gehaltsbestimmung benutzt.

Bei der sauren Hydrolyse mit 10 proz. H_3PO_4 bilden sich: Aldehyd, NH_4^+ , SCN^- , CN^- und SO_4^{2-} .

Hydrolysiert man Ald-rhodanamine mit kalter 1 proz. NaOH , so erhält man die noch unbekannten Thio-oxime:



Sechs Verbindungen wurden mit mäßiger Ausbeute hergestellt: Cinnamal-, Benzal-, o-Nitro-benzal-, m-Nitro-benzal-, o-Chlor-benzal- und Piperonal-thio-oxim.

Bei saurer Hydrolyse mit methanolischer HCl entstehen Aldehyd, NH_4^+ , Schwefel, H_2S und SO_2 , während bei Einwirkung von 4 m Lauge Aldehyd, NH_3 , S_n^{2-} und $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ auftreten.

Hydroxylamin-O-sulfonsäure liefert mit Cyanid in wäßriger Lösung Cyanamid, während Cyanat über hypothetisches Amino-isocyanat das bekannte Hydrazo-dicarbonamid, $\text{H}_2\text{NOC-NH-NH-CONH}_2$, gibt.

ALLGEMEINER TEIL

LECHER (1) stellte 1923 aus Dirhodan und Ammoniak in Äther erstmals Rhodanamin, $\text{H}_2\text{N-SCN}$, her:

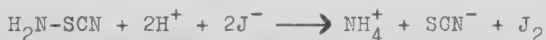


Ein neuer, einfacher Weg zur $\text{H}_2\text{N-SCN}$ -Darstellung ist die Umsetzung von Kaliumrhodanid mit Hydroxylamin-O-sulfonsäure im wäßrigen Medium bei 0° bis -5° und Extrahieren mit Äther:



Die Ausbeuten liegen bei dreifachem Rhodanid-Überschuß zwischen 50 und 65%

Rhodanamin reagiert mit $\text{J}^- + \text{H}^+$ quantitativ nach:



worauf die jodometrische Bestimmung des ätherlöslichen $\text{H}_2\text{N-SCN}$ beruht.

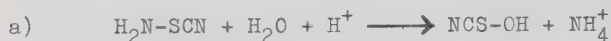
Das freie Rhodanamin wurde als farbloses Öl isoliert, das bei $+2^\circ$ unter Ausstoßung orangeroter Wolken verpufft.

Die ätherische Lösung zersetzt sich schon bei Raumtemperatur leicht unter Gelbfärbung und Abscheidung fester Stoffe. NH_4^+ , SCN^- , SO_4^{2-} und CN^- wurden darin nachgewiesen.

Versuche, Rhodanamin mit Aldehyden und Ketonen umzusetzen, schlugen fehl. Wäßriges NH_3 lieferte mit $\text{H}_2\text{N-SCN}$ kein Hydrazin.

Die saure und alkalische Hydrolyse des $\text{H}_2\text{N-SCN}$ wurde schon von LECHER untersucht, von uns nachgeprüft und bestätigt.

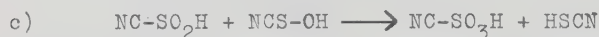
Bei der sauren Hydrolyse wird die Molekel zwischen N und S gespalten:



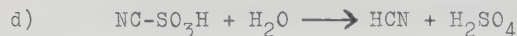
Es entsteht neben Ammonsalz die unbekannte hyporhodanige Säure, die in Rhodanwasserstoff und hypothetische Cyansulfonsäure disproportioniert:



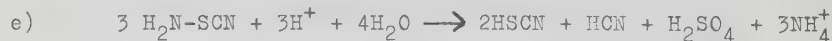
Diese gibt mit weiterer hyporhodaniger Säure Rhodanwasserstoff und unbeständige Cyansulfonsäure:



die durch Wasser in Blausäure und Schwefelsäure zerlegt wird:



Insgesamt verläuft die saure Hydrolyse nach:



Rhodanwasserstoff und Ammonsalz wurden entsprechend der Gleichung gefunden. Schwefelsäure wurde $\sim 10\%$ zu wenig ermittelt, während von der Blausäure nur $\sim 1/4$ des berechneten Wertes gefunden wurde.

Bei der alkalischen Hydrolyse entstehen: NH_3 , OCN^- , S_n^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Nach LECHER erfolgt die $\text{H}_2\text{N-SCN}$ -Spaltung zwischen S und C:



Es entsteht Cyanat und labiles Thiohydroxylamin.

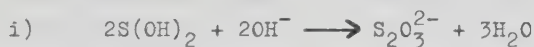
Daß diese Spaltung wirklich abläuft, wurde in vorliegender Arbeit gezeigt: Ald-rhodanamine, Ar-CH=N-SCN , liefern bei schonender alkalischer Hydrolyse stabile, bislang noch unbekannte Thio-oxime, Ar-CH=N-SH .



Thiohydroxylamin zerfällt in Ammoniak und unbekannte Sulfensäure. Diese soll sich nach STAMM und GOEHRING (2) rasch disproportionieren:



wobei H_2S und Schwefel-dihydroxid entsteht, das mit Lauge sofort Thiosulfat bildet (3):



Andererseits kann nach LECHER Sulfensäure auch nach:

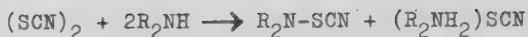


in Schwefel und H_2O zerfallen, da Piperidyl-rhodanamin bei alkalischer Spaltung, wie in vorliegender Arbeit gezeigt wurde, neben S_n^{2-} und $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ elementaren Schwefel liefert.

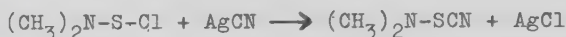
Durch Reaktion von einfachem Sulfid mit fein verteiltem Schwefel entstanden Polysulfide. Die gefundene NH_3 - sowie OCN^- -Menge entspricht obigem Reaktionsablauf.

Alkyl- und Dialkyl-rhodanamine, $\text{R}_2\text{N-SCN}$

LECHER (1) gewann 1923 aus Dirhodan und Diäthylamin in Äther Diäthyl-rhodanamin. KUHN (4) stellte 1960 für spektroskopische Versuche ebenso Methyl- und Äthyl-rhodanamin her:



SCHRADER (5) gewann aus Dimethylamino-sulfensäurechlorid und Silbercyanid Dimethyl-rhodanamin:



Eine einfache Methode zur Darstellung alkyl-substituierter Rhodanamine fanden wir in der Umsetzung von Kaliumrhodanid mit Mono- und Dialkyl-chloraminen in absol. Methanol:



Es wurden Isopropyl-, Di-(n-propyl)- und Di-(n-butyl)-rhodanamin als neue, farblose bis leicht gelb gefärbte (Isopropyl-verbindung) im HV destillierbare Flüssigkeiten erhalten. Ferner wurde Piperidyl-rhodanamin als ~94 proz. nicht destillierbares, gelbbraunes, sich schnell zersetzendes Öl gewonnen, das von BARONI (6) auch aus Piperidin und $\text{S}(\text{SCN})_2$ hergestellt wurde.

Die drei rein erhaltenen Verbindungen sind bei -20° ohne Verfärbung tagelang haltbar. Bei Raumtemperatur färben sie sich rasch gelb und gelbe Stoffe scheiden sich ab. Die Verbindungen sind in den üblichen organischen Solventien löslich, aber nicht mischbar mit Wasser. $\text{HJ}/\text{H}_2\text{O}$ reduziert fast quantitativ:



Alkyl-di-rhodanamine

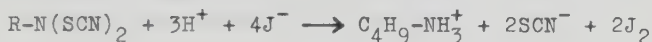
Durch Umsetzung von Alkyl-dichloramin mit zwei Äquivalenten Kaliumrhodanid in absol. CH_3OH bei 0° bis -5° erhielten wir unter quantitativer KCl -Abscheidung Alkyl-dirhodanamine:



Es wurden n-Butyl- und n-Propyl-di-rhodanamin als ~75 proz. gelbe bis gelbbraune Öle gewonnen, die sich bei Raumtemperatur innerhalb von ~30 min unter Abscheidung gelber Stoffe zersetzen. Wie die jodometrische Titration zeigt, zerfallen die Öle bei -20° erst im Laufe einiger Tage merklich.

Beim Erwärmen im Wasserbad bei ~60° verpuffen sie unter Ausstoßen gelber Wolken. Schwarze, teerige Stoffe bleiben zurück.

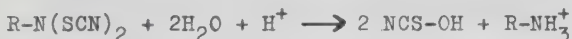
HJ reduziert:



Saure Hydrolyse

n-C₄H₉-N(SCN)₂ wurde als 78 proz. Öl durch 12 stündiges maschinelles Schütteln mit 10 proz. H₃PO₄ gespalten. Es entstanden C₄H₉-NH₃⁺, NH₄⁺, SO₄²⁻, SCN⁻, HCN.

Zuerst werden wohl die N-S-Bindungen gelöst:



Der weitere Hydrolysenverlauf dürfte analog der sauren Spaltung von Rhodanamin, H₂N-SCN, erfolgen. Dann ergibt sich als Gesamtvorgang:



Gefundene HSCN- und H₂SO₄-Mengen stimmen befriedigend mit den berechneten Werten überein, während HCN nur mit ~40% der berechneten Menge **vorhanden war**. NH₄⁺-Stickstoff wurde um ~50% zu viel erhalten, da bei der Hydrolyse auch NH₄⁺ entsteht. Der gefundene Gesamt-N und-S entspricht dem jodometrisch ermittelten Ergebnis. Die

Alkalische Hydrolyse

von $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{-N(SCN)}_2$ und $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{-N(SCN)}_2$ mit kalter 2 proz. NaOH lieferte neben Schwefel, OCN^- , S_n^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, R-NH_2 , NH_3 , wenig SO_4^{2-} und SCN^- .

Ald-rhodanamine, Ar-CH=N-SCN

Durch Reaktion von N-Chlorimininen, Ar-CH=N-Cl , mit überschüssigem KSCN in absol. Methanol erhielten wir unter KCl-Abscheidung die bislang noch unbekannten Ald-rhodanamine als wohl-kristallisierende Verbindungen:



die durch direkte Umsetzung von $\text{H}_2\text{N-SCN}$ mit Aldehyden und Ketonen nicht zu erhalten waren.

Nach Abtrennen von KCl und Abkühlen der Reaktionslösung oder durch Zugabe von H_2O und Kühlen wurden die Verbindungen meist schon rein erhalten. Umkristallisieren aus CH_3OH liefert die analysenreinen Verbindungen:

Ald-rhodanamin	Schmp.	Ausbeute	Farbe
Cinnamal-	86°	78-86%	gelb
Benzal-	45,5°	44%	farblos
o-Nitro-benzal-	97°	25; 32%	schwach gelb
m-Nitro-benzal-	103°	~5%	farblos
o-Chlor-benzal-	47,5°	16; 21%	farblos
Anisal-	71°	66; 79%	farblos
Piperonal-	93-94°	86%	farblos

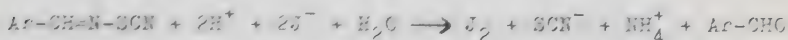
Die Verbindungen sind in den üblichen organischen Lösungsmitteln löslich. Unlöslich aber in Petroläther und Wasser. Beim Aufbewahren im Exsiccator bei Raumtemperatur nimmt der Gehalt der einzelnen Verbindungen unter Gelb-

die Gelbfärbung mehr oder weniger stark ab, wie jodometrisch festgestellt wurde.

Nur Cinnamal- und Piperonal-rhodanamin sind beim Aufheizen bei Raumtemperatur beständig. Sämtliche erhaltenen Verbindungen verpuffen beim trockenen Erhitzen in der Flamme unter Braun- bis Schwarzfärbung.

Aliphatische Ald-rhodanamine oder Derivate von Ketonen lassen sich nicht herstellen, da die entsprechenden N-Chlorimine unbekannt sind.

Die gewonnenen Ald-rhodanamine oxydieren HJ:



Diese Reaktion wurde zur Gehaltsbestimmung herangezogen.

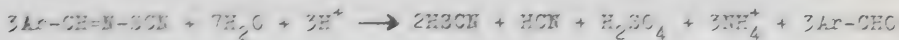
Saure Hydrolyse

Bei der Hydrolyse von Cinnamal-rhodanamin mit 10 Proz. H_3PO_4 im geschlossenen Gefäß entstanden Zimtaldehyd, NH_4^+ , SCN^- , SO_4^{2-} und HCN.

Primär wird wohl die C=N-Doppelbindung gelöst:



Es entsteht neben Aldehyd Rhodanamin, das in bekannter Weise weiter zerfällt. Die saure Hydrolyse verläuft weitgehend nach:



Zimtaldehyd, NH_4^+ und SCN^- entstanden in annähernd berechneter Menge, SO_4^{2-} wurde um $\sim 10\%$ zu wenig gefunden, von dem flüchtigen HCN nur 40% des berechneten Wertes erhalten.

Thio-oxime

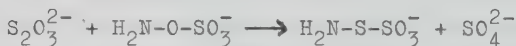
Derivate des unbekannten Thiohydroxylamins, H_2N-SH , wurden bereits mehrfach dargestellt, wobei verschiedene Wege beschritten wurden.

Sulfensäure-chloride, $R-S-Cl$, liefern mit Ammoniak, primären und sekundären Aminen Alkyl- und Arylderivate des Thiohydroxylamins (7)

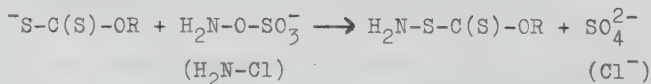


Sie werden von den Autoren auch als Sulfensäure-amide bezeichnet. Durch diese Umsetzung wird die S-N-Bindung des H_2N-SH geschaffen. Dies ist auch der Fall, wenn Aminierungsmittel wie H_2N-Cl oder $H_2N-O-SO_3H$ auf nucleophilen Schwefel einwirken.

So erhielten GÖSL und MEUWSEN (8) 1962 aus Thiosulfat und Hydroxylamin-O-sulfonsäure Thiohydroxylamin-S-sulfonate:



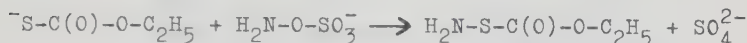
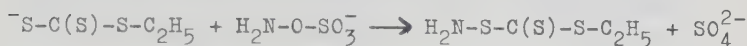
und GÖSL (9) aus Xanthogenaten Thiohydroxylamin-S-monothio-carboxylate:



Weiterhin wurden disubstituierte Dithio-carbaminat mit H_2N-Cl aminiert (10,11,12):



Auch die Umsetzungen von CEBULA (13) gehören hierher, der Trithiokarbonat, Trithiokarbonat-monoäthylester und Mono-thiokarbonat-O-äthylester aminierte:



SCHOBERTH (14) gewann aus Monothio-carbonsäurem Acyl-thio-hydroxylamine:



Ein dritter Weg substituierte Thiohydroxylamine zu erhalten, ist in der 1923 von LECHER gefundenen Einwirkung von sehr verd. NaOH auf Alkyl-rhodanamine:



Die S-N-Bindung bleibt erhalten, die sonst recht stabile S-C-Bindung wird aufgebrochen.

Angewandt auf die alkalische Hydrolyse der neu hergestellten Ald-rhodanamine, gelangt man zu den noch unbekannten Thio-oximen:



Dazu wurden einige mMol des Ald-rhodanamin in ~75 ml Äther gelöst und mit 100 ml 1 proz. NaOH einige Stunden bei Raumtemperatur geschüttelt. Extrahieren mit Äther und Abziehen des Solvens liefert unreine, gelb gefärbte Kristalle, die aus $\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}$ umkristallisiert als reine Verbindungen anfielen.

Die wäßrige Lösung enthielt nicht nur OCN^{-} , sondern durch Zersetzung der entstandenen Thio-oxime auch NH_3 und $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Die Ausbeuten waren daher mäßig. Es wurden sechs Verbindungen rein hergestellt:

Thio-oxim	Schmp.	Ausbeute
Cinnamal-	131°	39%
Benzal-	123-124°	17%
o-Nitro-benzal-	125°	44%
m-Nitro-benzal-	162°	20%
o-Chlor-benzal-	130°	47%
Piperonal-	141-149°	16%

Die farblosen bis schwach gelb gefärbten Kristalle sind unlöslich in H_2O und schwerlöslich in Alkoholen und Petroläther sowohl in der Kälte als auch in der Hitze.

Aus viel C_2H_5OH können sie umkristallisiert werden. In Äther, Benzol, $CHCl_3$, CS_2 , $(CH_3)_2CO$ und Pyridin sind die Verbindungen leicht löslich.

Beim Liegen an der Luft färben sich die Verbindungen bald gelb. Bei -20° aufbewahrt, scheinen sie stabil zu sein, wie die Wiederholung der N-Bestimmung einiger Präparate nach wochenlangem Aufbewahren bei -20° zeigt.

Aus Cinnamal-thio-oxim mit Hg-(II)-acetat in Pyridin ein Hg-Salz herzustellen, gelang nicht. Das flockige gelbe Produkt enthielt viel zu wenig C und H. Andere Thio-oxime zeigen das gleiche Verhalten.

Methylierungsversuche mit CH_2N_2 in Äther scheiterten.

Thio-oxime durch Umsetzung von NaSH mit N-Chloriminen in absol. CH_3OH herzustellen, mißlang; **durch Oxydation** von HS^- entstand Schwefel.

Die saure Hydrolyse von Cinnamal-thio-oxim mit wäßriger, methanolischer Salzsäure in der Siedehitze liefert vornehmlich Schwefel ($\sim 55\%$ des Gesamt-S), ferner SO_2 und H_2S (zusammen 28-43% des Gesamt-S). Die wäßrige Lösung enthielt noch $\sim 10\%$ des Gesamt-S. Der Gesamt-N wurde als NH_4^+ gefunden, der freigesetzte Zimtaldehyd fast quantitativ als Phenylhydrazon isoliert.

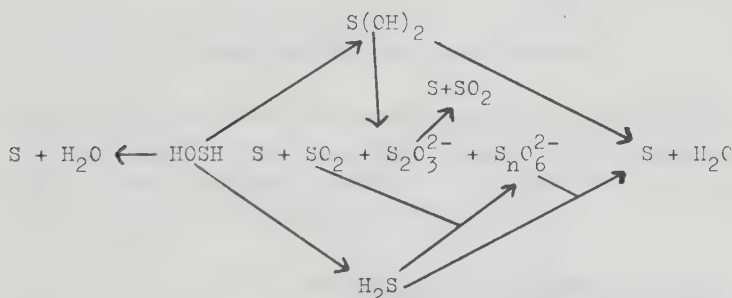
Der erste Reaktionsschritt dürfte wohl in der Freisetzung des unbekannten Thiohydroxylamins neben dem Aldehyd bestehen:



welches sofort weiter zu NH_3 und unbekannte Sulfensäure hydrolysiert wird:



Sie kann entweder in Schwefel und Wasser (1) zerfallen, oder sich in zum Teil entweichenden H_2S und S(OH)_2 disproportionieren (2), deren weitere Reaktionen die Endstoffe S und SO_2 ergeben. Einige Möglichkeiten sind im folgenden Schema aufgezeigt:



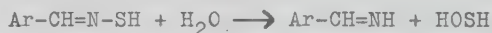
Einmal kann S(OH)_2 mit H_2S elementaren Schwefel liefern (2), auch kann es in komplizierter Reaktion in S , SO_2 , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ und $\text{S}_n\text{O}_6^{2-}$ zerfallen. (2). Entstandenes SO_2 entweicht zum Teil, oder reagiert mit H_2S in wäßriger Lösung zu $\text{S}_n\text{O}_6^{2-}$. Bei der Umsetzung entstand kein Sulfat; dies deutet darauf hin, daß gebildetes Polythionat mit H_2S zu S und $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ reagiert (15), das in S und SO_2 zerfällt.

Bemerkenswert ist, daß SCHOBERTH (14) bei der sauren Hydrolyse seines Acetyl-thiohydroxylamins, $\text{H}_2\text{N-S-COCH}_3$, analoge Ergebnisse erhielt. Die

Alkalische Hydrolyse

wurde nur qualitativ untersucht. Man erhitzte mit 4 m NaOH solange, bis kein NH_3 mehr entwich. Dabei färbte sich die Lösung rot und Aldehydgeruch trat auf. Die wäßrige Lösung enthält S_n^{2-} und $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

Durch hydrolytische Spaltung der N-S-Bindung bildet sich Ald-imin und labile Sulfensäure:



Das unbeständige Ald-imin wird weiter hydrolysiert zu Aldehyd und NH_3 :



Die HOSH reagiert nun, wie bei der alkalischen Spaltung von $\text{H}_2\text{N-SCN}$, weiter, so daß letztlich S_n^{2-} und $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ entstehen.

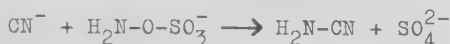
Aminierung von Cyanid und Cyanat

Die Reaktion zwischen Kaliumcyanid und Monochloramin wurde bereits 1907 von RASCHIG (16) untersucht. Er glaubte, daß hierbei Chlorcyan und NH_3 entstehe. Nach SHORT (17) trifft dies nicht zu; es bildet sich Dicyanimid:



das er als $(\text{CN})_2\text{NH}\cdot\text{HCl}$ und auch als Silbersalz, AgN(CN)_2 , charakterisierte.

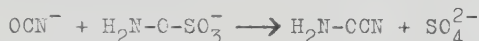
Wir fanden nun, daß der nucleophile Kohlenstoff im Cyanid schnell und glatt durch Hydroxylamin-0 -sulfonsäure aminiert wird. Bei 0° bis -5° entsteht in wäßriger Lösung Cyanamid:



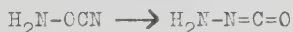
Es wurde als schwerlösliches gelbes Di-Silbersalz, Ag_2NCN , mit ~90% Ausbeute gefaßt.

Cyanat lieferte mit $\text{H}_2\text{N}-\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$ in wäßriger Lösung Hydrazo-dicarbonamid, $\text{H}_2\text{NOC}-\text{NH}-\text{NH}-\text{CONH}_2$.

Beim ersten Reaktionsschritt vollzieht sich die Aminierung zum unbekannten Aminocyanat:



Es dürfte sich analog den nicht bekannten Cyansäureestern sofort in Amino-iso-cyanat umlagern:



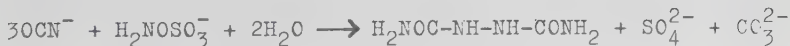
Dieses reagiert entsprechend den Isocyansäureestern (18) mit H_2O zu CO_2 und Hydrazin:



das sich an die im Hydrolysegleichgewicht vorhandene Cyansäure zu Hydrazo-dicarbonamid (19) addiert:



Als Gesamtvorgang ergibt sich:



Arbeitet man im Molverhältnis 1:1, also mit überschüssiger $\text{H}_2\text{NOSO}_3\text{H}$, so gewinnt man nach 5 Tagen Hydrazodicarbonamid mit $\sim 18\%$ Ausbeute. Vollzieht man die Umsetzung bei $\sim 60^\circ$ während 2 h auch im Molverhältnis 1:1, erhält man die gleiche Ausbeute.

Als störende Nebenreaktion ist die hydrolytische Spaltung von $\text{H}_2\text{NOSO}_3\text{H}$ (20,21) zu berücksichtigen.

V E R S U C H S T E I L

Ausgangsstoffe

Kaliumcyanat, KOCN

wurde als handelsübliches Präparat verwandt. Zur Analyse wurde mit heißer 2 n H_2SO_4 verseift und das entstandene NH_4^+ durch Destillieren des freigemachten NH_3 in überschüssige 0,1 n HCl, bestimmt.

235,1 mg Sbst.: 28,6 ml 0,1 n HCl

KOCN Ber. N 17,3

(81)Gef. 17,0

Kaliumcyanid, KCN, p.a.

der Fa. E. Merck, Darmstadt, erwies sich als analysenrein.

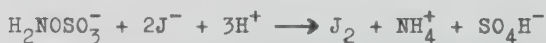
Hydroxylamin-O-sulfonsäure, $\text{H}_2\text{NOSO}_3\text{H}$ (22)

In einem 1 l-Dreihalskolben werden 200 g (1,22 Mol) $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4$ in 200 ml konz. H_2SO_4 gelöst. Unter mechanischem Rühren läßt man im Verlauf von 90 min 245 ml 60 proz. Oleum (3,66 Mol SO_3) zutropfen; dabei erwärmt sich das Gemisch auf etwa 70° . Ist sämtliches Oleum zugegeben, erhitzt man im Ölbad 10 min auf 100° - 110° und läßt dann langsam erkalten. Die abgeschiedene Hydroxylamin-O-sulfonsäure wird auf einer G-3 Fritte gesammelt und durch scharfes Absaugen von Schwefelsäure weitgehend befreit. Anschließend

trägt man das Rohprodukt unter kräftigem Rühren in etwa 600 ml Äther ein, den man auf -10° vorgekühlt hat, saugt ab und wäscht mit 200 ml kaltem Äther nach. Diese Reinigung wiederholt man und trocknet dann über P_4O_{10} im Vakuum bei 20° und 10 Torr.
 Rohausbeute: 240 g. 86 proz. Säure (75%)

Zur Reinigung (23) werden 230 g Rohprodukt in etwa 260 ml kaltem Wasser gelöst, filtriert und bei 0° unter heftigem, mechanischem Rühren tropfenweise mit 1,3 l Eisessig versetzt. Das kristalline Präparat wird mit Eisessig, dann Äther gewaschen und über P_4O_{10} im Vakuum aufbewahrt. 240 g des 86 proz. Rohproduktes lieferten 167,5 g 100 proz. H_2NOSO_3H ;
 Reinausbeute: bezogen auf $(NH_3OH)_2SO_4$, (61%)

Zur Gehaltsbestimmung werden 100-150 mg H_2NOSO_3H in wenig Wasser gelöst, mit 2-3 g KJ versetzt und nach Zugabe von 40 ml 2 n H_2SO_4 und Übersichten mit CO_2 45 min stehen gelassen, anschließend mit Thiosulfat das ausgeschiedene Jod titriert:



1 ml 0,1 n $S_2O_3^{2-}$ $\triangleq$ 5,65 mg H_2NOSO_3H

140,0; 135,6 mg Subst.: 24,75 ; 24,0 ml 0,1 n $S_2O_3^{2-}$

H_2NOSO_3H (113) Gef. 139,9; 135,6 mg

NH_3 -alkalische $B(OH)_3$

20 g $B(OH)_3$ werden in 170 ml 10 proz. NH_3 gelöst und mit H_2O auf 1000 ml verdünnt.

Natriumhypochlorit (24)

erhielt man als $\sim 1,5$ m Lösung durch Einleiten von 71 g Cl_2 (1 Mol) in eine gekühlte Lösung von 80 g (2 Mol) NaOH in 200 ml H_2O , die zusätzlich 200 g zerstückeltes Eis enthält. Nach beendeter Cl_2 -Zufuhr verdünnt man auf 600 ml und verwahrt kühl im Dunkeln.

32,1 ml 0,1 n $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ /ml Lösung, entsprechend also 1,605m ClO^-Na^+ -Lösung.

Wasserfreies Methanol

Käufliches CH_3OH wurde mit 5 g Mg/l versetzt und vom gebildeten $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ abdestilliert. Sdp. $64,5^\circ/748\text{Torr}$. Ausbeute: $\sim 80\%$

Amine

Isopropyl-, Butyl- und Di- (n-butyl)-amin wurden von der BASF/Ludwigshafen erhalten. Propyl- und Di-(n-propyl)-amin wurden von der Fa. Dr.Th. Schuchardt, München, bezogen. Sie wurden ohne weitere Reinigung umgesetzt.

Zur Gehaltsbestimmung wurden 150-300 mg wasserhaltiges Amin abgewogen, in 30 ml H_2O gelöst und mit überschüssiger 0,1 n HCl versetzt. Die unverbrauchte Säure wurde gegen Methylrot mit 0,1 n NaOH zurücktitriert.

$(\text{CH}_3)_2\text{CH-NH}_2$ (59): 314,1; 300,2 mg Sbst.: 13,1; 12,3 ml 0,1n HCl
Gef. 77,4; 72,6 mg (Gehalt: 24,6; 24,2%)

$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{-NH}_2$ (59): 180,2; 197,0 mg Sbst.: 29,9; 32,7 ml 0,1n HCl
Gef. 176,5; 193,0 mg (Gehalt: 98,0; 98,1%)

$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{-NH}_2$ (73) : 102,4; 120,8 mg Sbst.: 13,15; 15,5 ml 0,1n HCl
Gef. 96,3; 113,5 mg (Gehalt: 94,0; 94,0%)

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}$ (85) (Piperidin): 158,0; 185,3 mg Sbst.: 17,9; 20,9 ml 0,1n HCl
Gef. 152,5; 178,0 mg (Gehalt: 96,5; 96,1%)

$(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$ (101): 212,8; 195,8 mg Sbst.: 19,8; 18,25 ml 0,1n HCl
Gef. 200,5; 184,5 mg (Gehalt: 94,1; 94,5%)

$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}$ (129): 210,0; 250,8 mg Sbst.: 15,35; 18,3 ml 0,1n HCl
Gef. 198,5; 236,5 mg (Gehalt: 94,5; 94,3%)

Monoalkyl- und Dialkyl-chloramine (25)

Bei der Darstellung von Monoalkyl-chloraminen wurde ein 10-15 proz. Überschuß an Amin pro Mol NaOCl angewandt. Die NaOCl-Lösung wurde bei 0° zu gelöstem Amin gegeben.

Dialkyl-chloramin-Lösungen wurden durch Vereinigung der äquimolaren Mengen ClONa und R_2NCl bei 0° bereitet.

Es wurde sofort mit 100 ml, dann zweimal mit je 50 ml Äther extrahiert und ~30 min über Na_2SO_4 getrocknet.

Zur jodometrischen Gehaltsbestimmung läßt man 1 ml ätherische Lösung in überschüssige angesäuerte KJ-Lösung einfließen und titriert sofort das ausgeschiedene Jod mit 0,1 n $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

20 ml 0,1 n $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ $\triangleq$ 1 mMol Mono-oder Dialkyl-chloramin

Ansatz: 150 mMol gelöstes NaOCl und 39,8 g 24,5 proz. (165 mMol) Isopropylamin-Lösung. Nach Ausäthern und Trocknen erhielt man 208 ml ätherische Lösung.

1 ml verbraucht 13,75 ml 0,1 n $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
Gesamtgehalt: 143 mMol $(\text{H}_3\text{C})_2\text{CH-NHCl}$ (95%)

Nach der Gehaltsbestimmung wurde der Äther im Rotationsverdampfer bei 20° entfernt und das erhaltene substituierte Chloramin sofort umgesetzt. Die Ausbeuten aller hergestellten Mono- und Dialkyl-chloramine lagen zwischen 94-98%.

n-Butyl-dichloramin, n-C₄H₉-NCl₂ (26)



168 g (2 Mol) NaHCO₃ werden in 1 l kaltem Wasser gelöst und 37 g (0,5 Mol) n-Butylamin zugegeben. Bei 8-12° wird Cl₂ so rasch eingeleitet, daß in 6 h Sättigung erreicht ist. Das abgeschiedene gelborange, stechend riechende Öl wird abgetrennt, mit ~ 0,5 m H₂SO₄, dann kaltem Wasser gewaschen und über CaCl₂ kurz getrocknet. Sdp. 34°/12 Torr. Ausbeute: 55 g gelbes Öl (74%). Die Verbindung ist haltbar bei Raumtemperatur, wie durch jodometrische Analyse festgestellt wurde.

40 ml 0,1 n S₂O₃²⁻ ≙ mMol R-NCl₂ oder 71 mg Cl⁺
95,9; 120,0 mg Sbst.: 25,95; 32,3 ml 0,1 n S₂O₃²⁻

C ₄ H ₉ -NCl ₂	Ber. Cl	50,0
(142)	Gef.	47,8; 47,6

n-Propyl-dichloramin, n-C₃H₇-NCl₂

wurde ganz analog hergestellt. Sdp. 117°/750 Torr.
Ausbeute: 32 g gelbes Öl (49%)

138,2; 92,1 mg Subst.: 42,0; 27,8 ml 0,1 n $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

$\text{C}_3\text{H}_7\text{-NCl}_2$ Ber. Cl 55,4
(128) Gef. 53,7; 53,4

Wäßrige Monochloramin-Lösung

wurde aus äquimolaren Mengen 2 n NH_3 , das zerstückeltes Eis enthielt, durch Zugabe von NaOCl -Lösung unter intensiver Außenkühlung hergestellt.

150 mMol gelöstes ClONa und 150 mMol 2n NH_3 liefern 250 ml Lösung. Zur Gehaltsbestimmung wurden 2 ml H_2NCl -Lösung (von 250 ml Gesamtlösung) in angesäuerte KJ -Lösung pipettiert und das freiwerdende Jod mit 0,1 n $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ bestimmt:

20 ml 0,1 n $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ $\triangleq$ 1 mMol H_2NCl

15,10 ml 0,1 n $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ $\triangleq$ 0,755 mMol H_2NCl ;

Gesamtgehalt: 94,5 mMol $\text{H}_2\text{N-Cl}$ (63%). Die bereiteten $\text{H}_2\text{N-Cl}$ -Lösungen wurden sofort umgesetzt.

Aldehyde

Zimtaldehyd, o-, m-Nitro-benzaldehyd und o-Chlor-benzaldehyd wurden freundlicherweise vom hiesigen Institut für Organische Chemie überlassen. Piperonal wurde von Dr.Th. Schuchardt, München, bezogen.

Zimtaldehyd wurde im Vakuum destilliert. Gelbe Flüssigkeit. Sdp. $119^\circ/12$ Torr

Käuflicher Benzaldehyd wurde durch Destillation gereinigt. Sdp. $64-66^\circ/13$ Torr

o-Nitro-benzaldehyd wurde im Säbelkolben destilliert.
Grünstichige Kristalle. Sdp. $135,5^{\circ}/12$ Torr.
Schmp. 43° (Lit. $43,5^{\circ}$)

m-Nitro-benzaldehyd wurde aus Wasser umkristallisiert.
Farblose Kristalle. Schmp. 56° (Lit. 58°)

o-Chlor-benzaldehyd wurde nach Destillation als farblose
Flüssigkeit erhalten. Sdp. $85^{\circ}/12$ Torr

Anisaldehyd wurde fraktioniert. Farblose Flüssigkeit.
Sdp. $118^{\circ}/12$ Torr

Piperonal wurde nicht weiter gereinigt. Farblose, wohl-
riechende Kristalle, Schmp. 37° (Lit. 37°)

N-Chlorimine, Ar-CH=N-Cl (27;28)

50 mMol flüssiger Aldehyd wurden mit 100-150 mMol
wäßriger Monochloramin-Lösung, die 100 g zerstückeltes
Eis enthielt, 10-20 min auf der Maschine heftig geschüt-
telt. Der feste Anteil wird abgesaugt und mit H_2O alkali-
frei gewaschen.

Feste Aldehyde wurden vorher in 30-40 ml Äther oder
Essigester gelöst und dann analog umgesetzt.

Zur Reinigung werden die Chlorimine bei Raumtemperatur
in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ gelöst, filtriert, dann soviel H_2O zugegeben, daß
die auftretende Trübung eben wieder verschwindet. Man läßt
auf -20° abkühlen, saugt die Kristalle ab und preßt zum
Trocknen auf Ton. Die Verbindungen werden im Exsiccator über
 CaCl_2 in der Kühltruhe bei -20° aufbewahrt und sind haltbar.
Löslich in organischen Solventien.

Zur Analyse wurden 100-150 mg Substanz in 25 ml CH_3OH
gelöst und mit überschüssiger KJ-haltiger 2 n H_2SO_4 versetzt.

Das ausgeschiedene Jod wird sofort mit 0,1 n $S_2O_3^{2-}$ titriert.

20 ml 0,1 n $S_2O_3^{2-}$ Δ 35,46 mg Cl^+ oder 1 mmol $Ar-CH=N-Cl$

Cinnamal-N-chlorimin, $C_6H_5-CH=CH-CH=N-Cl$

Ausbeute: 3,3 g 91 proz. Produkt (36%). Gelbe Kristalle.
Schmp. 44° (Lit. 52°)

132,3; 153,5 mg Sbst.: 14,6; 17,2 ml 0,1 n $S_2O_3^{2-}$

C_9H_8ClN	Ber. Cl	21,4
(166)	Gef.	19,5; 19,8

Benzal-N-chlorimin, $C_6H_5-CH=N-Cl$

Ausbeute: 6,2 g 94 proz. farbloses Öl (83%).

139,9; 111,3 mg Sbst.: 18,75; 14,9 ml 0,1 n $S_2O_3^{2-}$

C_7H_6ClN	Ber. Cl	25,4
(140)	Gef.	23,7; 23,6

o-Nitro-benzal-N-chlorimin, $O_2N-C_6H_4-CH=N-Cl$

Ausbeute: 4,7 g schwach gelbe Plättchen (51%).
Schmp. 65° (Lit. $74-75^\circ$)

90,9; 116,7 mg Sbst.: 9,6; 12,3 ml 0,1 n $S_2O_3^{2-}$

$C_7H_5Cl N_2O_2$	Ber. Cl	19,2
(185)	Gef.	18,7; 18,7

m-Nitro-benzal-N-chlorimin, $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{Cl}$

Ausbeute: 6,15 g farblose Kristalle (67%)
Schmp. 72° (Lit. $79-80^\circ$)

99,1; 107,3 mg Sbst.: 10,75; 11,8 ml 0,1 n $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

$\text{C}_7\text{H}_5\text{ClN}_2\text{O}_2$ Ber. Cl 19,2
(185) Gef. 19,2; 19,4

o-Chlor-benzal-N-chlorimin, $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{Cl}$

Ausbeute: 6,5 g 93,5 proz. farbloses Öl (70%)
(Lit. Schmp. $27-29^\circ$)

107,5; 101,2 mg Sbst.: 11,55; 10,9 ml 0,1 n $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

$\text{C}_7\text{H}_5\text{Cl}_2\text{N}$ Ber. Cl 20,4
(174) Gef. 19,0; 19,0

Anisal-N-chlorimin, $\text{p-H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{Cl}$

Ausbeute: 3,6 g farblose Plättchen (42%).
Schmp. 41° (Lit. $43-44^\circ$)

109,5; 135,1 mg Sbst.: 12,75; 15,6 ml 0,1 n $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

$\text{C}_8\text{H}_8\text{ClNO}$ Ber. Cl 20,9
(170) Gef. 20,6; 20,4

Piperonal-N-chlorimin, $\text{H}_2\text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{N}-\text{Cl}$

Ausbeute: 5,1 g grau gefärbte Plättchen (56%).
Schmp. 64° (Lit. $68-69^\circ$)

116,4; 107,3 mg Sbst.: 12,55; 11,6 ml 0,1 n $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

$C_8H_6ClNO_2$ Ber. Cl 19,3
(184) Gef. 19,1; 19,1

Analysenmethoden

Sämtliche C, H-sowie N-Bestimmungen nach DUMAS wurden im hiesigen Institut für Organische Chemie von Herrn Zangl und im Institut für Anorganische Chemie von Frl. Kleeberger ausgeführt.

Organisch gebundener Schwefel wurde in der Wurzschmitt-Bombe mit Äthylenglykol und Na_2O_2 zu Sulfat oxydiert, als $BaSO_4$ gefällt und gewogen.

Ammoniak und Amine wurden mit H_2O -Dampf in überschüssige 0,1 n HCl destilliert und die unverbrauchte Säure mit 0,1 n NaOH gegen Methylrot zurück gemessen.

Cyanat wurde mit 2 n H_2SO_4 durch kurzes Erhitzen gespalten und das entstandene NH_4^+ in NH_3 überführt und bestimmt.

Zur qualitativen Erkennung von Cyanat nach FEIGL (29) wurde es mit H_2NOH in Hydroxy-harnstoff überführt und dieser mit $FeCl_3$ als violettes, innerkomplexes Eisen-(III)-salz nachgewiesen.

Auf einer Tüpfelplatte wird ein Tropfen der zu untersuchenden neutralen Lösung mit einem Tropfen 2 proz. $(NH_3OH)Cl$ -Lösung vermischt und dann mit einem Tropfen 2 proz. $FeCl_3$ -Lösung versetzt. Bei NCO^- -Anwesenheit tritt vorübergehende Violettfrärbung auf.

Zum Ammoniaknachweis nach WACKENRODER (30) neben Amin, wird die Lösung in eine kleine Schale gebracht,

alkalisch gemacht, dann schwach erwärmt. Trifft das entweichende Gas auf Filterpapier, das mit CuSO_4 -Lösung getränkt ist, so entsteht innerhalb einiger Sekunden oder Minuten ein dunkelblauer Fleck auf dem vorbehandelten Papier.

Cyanid läßt sich neben Rhodanid nach FEIGL (31) nachweisen. CuS wird durch CN^- in farbloses $[\text{Cu}_2(\text{CN})_4]^{2-}$ überführt.

Filterpapier wird in eine NH_3 -alkalischen Lösung von 1 g CuSO_4 /l getaucht, dann getrocknet. Kurz vor dem Versuch wird auf das Filterpapier H_2S geblasen bis es gleichmäßig braun geworden ist. Wird nun mit einem Tropfen der Probelösung getupfelt, so entsteht bei CN^- -Gegenwart ein weißer Kreis.

Trocknung: Wo nicht gesondert vermerkt, wurden die Präparate bei Raumtemperatur über CaCl_2 und ~ 15 Torr bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Rhodanamin, $\text{H}_2\text{N-SCN}$

5,65 g (50 mmol) $\text{H}_2\text{NOSO}_3\text{H}$ werden in 20 ml H_2O gelöst und bei 0° vorsichtig mit 2,8 g (50 mmol) KOH in 10 ml H_2O gegen Methylrot neutralisiert. Man überschichtet die Lösung mit 100 ml Äther und tropft innerhalb 10 min eine Lösung von 14,55 g (150 mmol) KSCN in 20 ml H_2O unter heftigem Rühren zu. Die Reaktionstemperatur hält man zwischen 0° und -5° . Ist alles Rhodanid zugefügt, so rührt man bei 0° noch ~ 15 min weiter, trennt dann die farblose Ätherschicht ab und extrahiert die wäßrige Phase einmal mit 50 ml Äther. Man muß schnell arbeiten, da sich die ätherische Lösung rasch zersetzt.

Die Ausbeuten an gelöstem $\text{H}_2\text{N-SCN}$ liegen auf Grund jodometrischer Bestimmung zwischen 50 und 64%. Führt man die Umsetzung im Molverhältnis 1:1 durch, so bewegen sich die Ausbeuten zwischen 35 und 55%.

Läßt man die ätherische Rhodanamin-Lösung einige min bei Raumtemperatur stehen, so trübt sie sich, später erfolgt Gelbfärbung und Abscheidung fester Stoffe. Das Gemisch enthält: NH_4^+ , SO_4^{2-} , SCN^- und CN^- .

Versuch zur Isolierung des $\text{H}_2\text{N-SCN}$

Man zieht den Äther, der vorher kurz über Na_2SO_4 getrockneten Lösung, bei 0° bis -5° im Wasserstrahlvakuum ab und erhält eine farblose Flüssigkeit vom stechenden OCH_2 -ähnlichen Geruch. Bei $+2^\circ$ verpufft sie unter Ausstoßung orangeroter Wolken; Es hinterbleibt ein gelbes Stoffgemenge, ebenfalls NH_4^+ , SO_4^{2-} , SCN^- und CN^- enthaltend.

Es gelang nicht, freies Rhodanamin mit aliphatischen oder aromatischen Aldehyden bzw. Ketonen umzusetzen. In keinem Fall trat Reaktion ein. Wurde die ätherische $\text{H}_2\text{N-SCN}$ -Lösung mit großem Überschuß an wäßrigem NH_3 4 h maschinell geschüttelt, so färbte sich die Reaktionslösung violett, doch konnte mit Salicylaldehyd kein Hydrazin nachgewiesen werden.

Reaktion mit HJ und Bestimmung der entstehenden Stoffe:



20 ml 0,1 n $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \triangleq 1 \text{ mmol } \text{H}_2\text{N-SCN}$

a) Je 5 ml ätherische $\text{H}_2\text{N-SCN}$ -Lösung wurden in KJ-haltige 2n H_2SO_4 pipettiert. Zur völligen Vermischung

versetzt man mit einigen ml CH_3OH . Das ausgeschiedene Jod wird sofort mit $0,1 \text{ n S}_2\text{O}_3^{2-}$ gemessen:

20,45; 20,50 ml $0,1 \text{ n S}_2\text{O}_3^{2-} \triangleq 1,02; 1,03 \text{ mMol H}_2\text{N-SCN}$

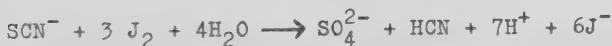
Diese austitrierten Lösungen werden alkalisch gemacht und das entstandene NH_3 mit Wasserdampf in $0,1 \text{ n HCl}$ destilliert:

10,30; 10,30 ml $0,1 \text{ n HCl}$

Ber. NH_4^+ $1,03 \text{ mMol}$; Gef. $1,03 \text{ mMol}$

b) Rhodanid-Bestimmung nach SCHWICKER (32)

5 ml dieser Ätherlösung bei a) werden in angesäuerte J^- -Lösung pipettiert. Man gibt 100 ml $0,1 \text{ n Jod}$ hinzu, neutralisiert mit konz. $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ fast völlig und versetzt anschließend mit $\sim 50 \text{ ml NH}_3$ -haltiger B(OH)_3 -Lösung bis alkalische Reaktion eintritt. Nach $\sim 2' \text{ min}$ wird mit 2 n HCl angesäuert und das überschüssige Jod mit $0,1 \text{ n S}_2\text{O}_3^{2-}$ zurück gemessen:



60 ml $0,1 \text{ n J} \triangleq 1 \text{ mMol SCN}^-$

Das bei der Reaktion von $\text{H}_2\text{N-SCN}$ mit HJ zuerst entstandene Jod muß in die Rechnung einbezogen werden:

$(20,5 + 100,0 =) 120,50 - 60,95 \text{ (zurücktitriert)} = 59,55 \text{ ml } 0,1 \text{ n J}$

Ber. SCN^- $1,03 \text{ mMol}$; Gef. $0,99 \text{ mMol}$

Saure Hydrolyse von $\text{H}_2\text{N-SCN}$

50 ml ätherische Lösung (mit $10,23 \text{ mMol H}_2\text{N-SCN}$) wurden mit 100 ml 10 proz. H_3PO_4 auf der Maschine 8 h

geschüttelt. Man extrahiert die Ätherphase zweimal mit je 25 ml Wasser. Gesamtvolumen 150 ml wäßrige Lösung. Sie enthält: SO_4^{2-} , HCN , SCN^- , NH_4^+ . Bestimmung von :

a) NH_4^+ ; 10 ml (1/15 von 150 ml) Lösung benötigen

7,2; 7,3 ml 0,1 n HCl; Mittel 7,25 ml 0,1 n HCl

Ber. NH_4^+ 10,23 mMol; Gef. 10,9 mMol

b) SO_4^{2-} ; 10 ml (1/15 von 150 ml) Lösung liefern 47,2 mg BaSO_4

Ber. SO_4^{2-} 3,41 mMol; Gef. 3,03 mMol

c) Gesamt-S nach Oxydation mit Br_2/OH^-

In 10 ml (1/15 von 150 ml) Lösung wurden gefällt:

152,0; 153,3 mg BaSO_4

Ber. Gesamt-S 10,23 mAtom

Gef. 9,75 " 9,85 mAtom; Mittel 9,80 mAtom

Aus der Differenz von Gesamt-S und Sulfat ergibt sich:

Ber. SCN^- 6,81 mMol; Gef. 6,77 mMol (=9,80 - 3,03)

d) SCN^- und CN^- als Summe nach VOLHARD

In 10 ml (1/15 von 150 ml) Lösung fällt man mit 0,1 n Ag^+

5,1; 5,2 ml 0,1 n Ag^+ ; Mittel: 5,15 ml 0,1 n Ag^+

Unter Verwendung des SCN^- -Wertes ergibt sich:

Ber. HCN 3,41 mMol; Gef. 0,95 mMol (=7,72 - 6,77)

Gesamt-N: Ber. 20,45 mAtom; Gef. 18,6 mAtom

Alkalische Hydrolyse von $\text{H}_2\text{N-SCN}$

100 ml ätherische Lösung (mit 19,1 mMol $\text{H}_2\text{N-SCN}$) wurden mit 150 ml 2 proz. NaOH über Nacht geschüttelt. Die gelb gewordene Lösung enthielt: S_n^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SCN^- , OCN^- , NH_3 . Man trennt die Schichten und extrahiert die wäßrige Phase noch zweimal mit je 50 ml H_2O , so daß 250 ml wäßrige Lösung erhalten wurden.

NH_3 ; 25 ml (1/10 von 250 ml) Lösung verbrauchen:
18,7; 18,8 ml 0,1 n HCl

Ber. NH_3 19,1 mMol; Gef. 18,7 mMol; 18,8 mMol

Nach Abdestillieren von NH_3 und nachfolgender saurer OCN^- -Hydrolyse:

OCN^-/NH_3 ; 17,5; 17,45 ml 0,1 n HCl

Ber. OCN^- 19,1 mMol; Gef. 17,5; 17,5 mMol

Darstellung von Monoalkyl- und Dialkyl -rhodanaminen

30-150 mMol Mono-oder Dialkyl-chloramin werden in 10-25 ml absol. CH_3OH gelöst. Dazu tropft man in 20-30 min unter Rühren mit 5 bis 10% Überschuß eine äquimolare Lösung von KSCN in 50-75 ml absol. CH_3CH . Durch Kühlen läßt man die exotherme Reaktion zwischen 0° und -10° ablaufen. Nach beendetem Zutropfen läßt man noch 20 min in der Kälte reagieren, saugt das entstandene KCl ab und befreit die Lösung bei 20° im Rotationsverdampfer vom CH_3OH . Von geringen Mengen dabei ausfallendem gelöstem KSCN saugt man ab. Die erhaltenen gelb bis rotbraun

gefärbten Öle werden sofort im Hochvakuum destilliert.
Zur

Gehaltsbestimmung

werden 100-200 mg Substanz in einigen ml CH_3OH gelöst und mit ~ 40 ml KJ-haltiger 2 n H_2SO_4 versetzt. Das ausgeschiedene Jod wird sofort mit 0,1 n $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ gemessen. 20 ml 0,1 n $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ Δ 1 mMol Rhodanamin.

Isopropyl-rhodanamin, $(\text{H}_3\text{C})_2\text{CH-NH-SCN}$

Ansatz: 13,4 g (143 mMol) $(\text{H}_3\text{C})_2\text{CH-NH-Cl}$ gelöst in 25 ml absol. CH_3OH . 14,6 g (150 mMol) KSCN in 75 ml absol. CH_3OH .

Es schieden sich 9 g (121 mMol) KCl ab. Bei der ersten HV-Destillation des nach Verjagen des CH_3OH zurück bleibenden gelbbraunen Öls trat weitgehende Zersetzung unter Braun- und Schwarzfärbung ein. Sdp. $31-32^\circ/0,1$ Torr. Ausbeute: 4,6 g (28%), bezogen auf $(\text{H}_3\text{C})_2\text{CH-NHCl}$.

Während der zweiten Destillation, Sdp. $29,5^\circ/0,15$ Torr, wurde keine nennenswerte Zersetzung mehr beobachtet; das übergehende Öl war hellgelb.

Zwei weitere gleiche Ansätze ergaben $\sim 15\%$ Ausbeute.

5,880 mg Sbst.: 8,935 mg CO_2 ; 3,593 mg H_2O

2,737 mg Sbst.: 0,588 ml N_2 (27° ; 745 Torr)

256,5 mg Sbst.: 505,8 mg BaSO_4

126,4; 119,4 mg Sbst.: 20,85; 19,9 ml 0,1 n $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$ Ber. 41,4 H 6,9 N 24,1 S 27,6 SCN 50,0

(116) Gef. 41,5 6,8 24,0 27,1 47,8; 48,4

Isopropyl-rhodanamin ist bei -20° tagelang haltbar, wie durch jodometrische Gehaltsbestimmung festgestellt wurde. Bei Raumtemperatur erfolgt **schnelle** Gelbfärbung, dann scheiden sich gelbe Stoffe ab. Es ist löslich in organischen Solventien. $n_D^{20} = 1,4674$

n-Butyl-rhodanamin, $C_4H_9-NH-SCN$

wurde auch nicht annähernd rein erhalten. Bei der HV-Destillation zersetzte sich das Rohöl völlig unter Abscheidung schwarzer Schmierer.

Di-(n-propyl)-rhodanamin, $(C_3H_7)_2N-SCN$

Ansatz: 13,2 g (97,5 mMol) $(n-C_3H_7)_2N-Cl$ gelöst in 25 ml absol. CH_3OH und 9,7 g (100 mMol) $KSCN$ in 50 ml absol. CH_3OH . Es fielen 6,3 g (85 mMol) KCl aus.

Das gelbe Rohöl wurde nach zweimaliger Destillation als farblose Flüssigkeit erhalten. Sdp. $38^{\circ}/0,07$ Torr
Ausbeute: 9,4 g (61%) bezogen auf $(C_3H_7)_2NCl$

5,545 mg Sbst.: 10,932 mg CO_2 ; 4,343 mg H_2O
2,269 mg Sbst.: 0,359 ml N_2 (26° ; 742 Torr)
283,8 ; 239,4 mg Sbst.: 417,0; 342,7 mg $BaSO_4$
128,4 ; 125,4 mg Sbst.: 16,05; 15,45 ml 0,1 n $S_2O_3^{2-}$

$C_7H_{14}N_2S$	Ber. 53,1	H 8,9	N 17,7	S 20,3	SCN 36,7
(158)	Gef. 53,8	8,7	17,6	20,2	19,7 36,2; 35,8

Die Substanz ist bei -20° tagelang beständig, bei Raumtemperatur tritt langsam Gelbfärbung ein. Löslich in organischen Solventien. $n_D^{20} = 1,4580$; $d^{20} = 0,9436$ g/cm³

Di-(n-butyl) -rhodanamin, $(C_4H_9)_2N-SCN$

Ansatz: 5,3 g (32,3 mMol) $(C_4H_9)_2N-Cl$ in 10 ml absol. CH_3OH mit 3,4 g (35 mMol) $KSCN$ in 50 ml absol. CH_3OH umgesetzt, lieferten 2,24 g (30 mMol) KCl .

Das gelbe Rohöl wurde zweimal destilliert:
Sdp. 64-65,5°/0,4-0,3 Torr. Ausbeute: 4,4 g (73%), bezogen auf $(C_4H_9)_2NCl$.

Bei einem gleichen und einem dreifachen Ansatz wurden 43 und 59% an Di-(n-butyl)-rhodanamin erhalten.

5,868 mg Sbst.: 12,650 mg CO_2 ; 5,152 mg H_2O

20,132 mg Sbst.: 2,7 ml N_2 (21°; 737 Torr)

260,0 mg Sbst.: 323,1 mg $BaSO_4$

101,2; 109,2 mg Sbst.: 10,9; 11,55 ml 0,1 n $S_2O_3^{2-}$

$C_9H_{18}N_2S$ Ber. C 58,1 N 9,7 N 15,0 S 17,2 SCN 31,2

(186) Gef. 58,6 9,8 15,1 17,1 31,3; 30,7

Farblose Flüssigkeit, tagelang bei -20° haltbar; bei Raumtemperatur erfolgt langsam Gelbfärbung; löslich in den üblichen organischen Solventien.

$n_D^{20} = 1,4583$; $d^{20} = 0,9228 \text{ g/cm}^3$

Piperidyl-rhodanamin, $(C_5H_{10})N-SCN$

Ansatz: 11,4 g (95,5 mMol) $C_5H_{10}NCl$ in 25 ml absol. CH_3OH gelöst und 9,7 g (100 mMol) $KSCN$ in 50 ml absol. CH_3OH lieferten 6,35 g (85 mMol) KCl .

Das gelbbraune Rohöl wurde nicht destilliert, da es sich schon bei Raumtemperatur rasch unter Rotfärbung, Selbsterwärmung und Abscheidung roter Flocken völlig zersetzte. Ausbeute: 8,9 g 94 proz. Öl.

2,054 mg Sbst.: 0,329 ml N_2 (26°; 745 Torr)

272,4 mg Sbst.: 436,5 mg $BaSO_4$

162,6; 189,5 mg Sbst.: 21,35; 25,0 ml 0,1 n $S_2O_3^{2-}$

Eine C,H-Bestimmung wurde nicht durchgeführt.

$C_6H_{10}N_2S$ Ber. N 19,7 S 22,5 SCN 40,8

(142) Gef. 17,9 22,0 38,1; 38,3

Alkalische Spaltung

20 ml alkoholische Lösung (mit 17,4 mMol Piperidyl-rhodanamin) wurden mit 200 ml 2 proz. NaOH auf der Maschine geschüttelt. Nach Abfiltrieren vom entstandenen Schwefel, 425,1 mg (13,3 mAtom) Schmp. 118°, wurde mit H_2O auf 250 ml verdünnt.

Die Lösung enthält $S_2O_3^{2-}$, S_n^{2-} , OCN^- , Piperidin, wenig NH_3 .

a) Piperidin-Bestimmung; in 25 ml (1/10 von 250 ml) Lösung.

17,6; 17,4 ml 0,1 n HCl; Mittel 17,5 ml 0,1 n HCl

Ber. $C_5H_{11}N$ 17,4 mMol; Gef. 17,5 mMol

b) OCN^-/NH_3 nach Abdestillieren von $C_5H_{11}N$ mit Wasserdampf. In 25 ml (1/10 von 250 ml) Lösung.

15,75; 15,9 ml 0,1 n HCl; Mittel: 15,85 ml 0,1 n HCl

Ber. OCN^- 17,4 mMol; Gef. 15,9 mMol

c) S-Bestimmung in alkalischer Lösung durch Oxydation mit Br_2/H_2O ;

50 ml (1/5 von 250 ml) Lösung liefern

172,0 mg (0,74 mMol) $BaSO_4$

Der Gesamt-S ergibt sich aus dem elementar abgeschiedenen Schwefel (13,3 mAtom) und dem als $S_2O_3^{2-}$ und S_n^{2-} gelösten S (3,7 mAtom)

Ber. S 17,4 mAtom; N 34,8 mAtom

Gef. 17,0 " ; 33,4 " (= 17,5 + 15,9)

N : S = 1,97 statt 2,0

n-Butyl-dirhodanamin, $C_4H_9-N(SCN)_2$

7,1 g 96 proz. n-Butyl-dichloramin (48 mMol) werden in 25 ml absol. CH_3OH gelöst. Dazu läßt man in ~20 min unter Rühren 9,7 g (100 mMol) KSCN in 50 ml absol. CH_3OH bei -5° bis 0° zutropfen. Es schieden sich 6,75 g (91 mMol) KCl ab.

Man trennt davon ab, verdampft das CH_3OH im Vakuum bei $\sim 20^\circ$, filtriert und erhält 8,6 g eines 78 proz. gelbbraunen Öls (72%), das nicht mehr nach Butyl-dichloramin riecht.

Jodometrische Bestimmung:

40 ml 0,1 n $S_2O_3^{2-}$ $\approx$ 1 mMol $C_4H_9-N(SCN)_2$ (187)

118,9; 95,4 mg Subst.: 19,8; 15,85 ml 0,1 n $S_2O_3^{2-}$

Gef. 92,6 ; 74,2 mg

Das klare gelbbraune Öl trübt sich rasch bei Raumtemperatur; nach 30 bis 60 min treten gelbe Schmierer auf. Bei $\sim 55^\circ$ verpufft das Öl plötzlich unter Ausstoßen gelblicher Wolken.

Beim Aufbewahren des klaren Öls bei -20° schieden sich keine gelben Zersetzungsprodukte ab. Der Gehalt eines ~ 72 proz. Präparates nahm nach 30 Tagen bei -20° um $\sim 4\%$ ab.

Reduktion mit HJ und Bestimmung der entstehenden Stoffe:



Je 1 ml einer frisch bereiteten methanolischen $\text{C}_4\text{H}_9\text{-N(SCN)}_2$ -Lösung läßt man in KJ-haltige 2 n H_2SO_4 fließen und titriert das ausgeschiedene Jod sofort mit 0,1 n $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$:

16,2 ; 16,2 ml 0,1 n $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \triangleq 0,405 \text{ mMol } \text{C}_4\text{H}_9\text{-N(SCN)}_2$

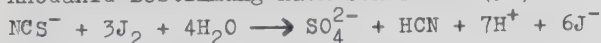
Die beiden austitrierten Lösungen wurden alkalisch gemacht und das entstandene Amin mit Wasserdampf in 0,1 n HCl destilliert:

4,45; 4,40 ml 0,1 n HCl

Ber. $\text{C}_4\text{H}_9\text{-NH}_2$ 0,405 mMol

Gef. 0,445 " ; 0,44 mMol

Rhodanid-Bestimmung nach SCHWICKER (32)



60 ml 0,1 n J $\triangleq$ 1 mMol SCN^-

49,25; 49,20 ml 0,1 n Jod pro ml methanolischer Lösung

Ber. SCN^- 0,81 mMol

Gef. 0,82 " ; 0,82 mMol

Saure Hydrolyse von $\text{C}_4\text{H}_9\text{-N(SCN)}_2$ (187)

1,5 g 78,0 proz. Öl (6,24 mMol) werden mit 200 ml 10 proz. H_3PO_4 auf der Maschine 12 h geschüttelt. Man entfernt geringe Mengen gelber Abscheidungsprodukte und verdünnt mit Wasser auf 250 ml.

Die wäßrige Phase enthält: SO_4^{2-} , SCN^- , CNH , $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3^+$ und NH_4^+

a) $\underline{\text{C}_4\text{H}_9\text{-NH}_2}$ und $\underline{\text{NH}_3}$; 25 ml (1/10 von 250 ml) Lösung benötigen nach Alkalischemachen und Wasserdampf-Destillation:

9,45; 9,55 ml; im Mittel: 9,5 ml 0,1 n HCl

Ber. $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ 6,24 mMol; Gef. 9,5 mMol

b) $\underline{\text{SO}_4^{2-}}$; Aus 25 ml (1/10 von 250 ml) Lösung wurden gefällt:
90,9; 91,1 mg BaSO_4

Ber. SO_4^{2-} 4,15 mMol; Gef. 3,9 mMol

c) Gesamt-S nach Oxydation mit Br_2/OH^-

25 ml (1/10 von 250 ml) Lösung lieferten:

305,2; 301,6 mg BaSO_4

Ber. Gesamt-S 12,5 mAtom; Gef. 13,0 mAtom (Mittel)

Aus Gesamt-S und SO_4^{2-} ergibt sich als Differenz für SCN^- :

Ber. SCN^- 8,3 mMol

Gef. 9,1 " ($\approx 13,0 - 3,9$)

d) $\underline{\text{SCN}^-}$ und $\underline{\text{CN}^-}$ als Summe nach VOLHARD.

25 ml (1/10 von 250 ml) Lösung benötigen:

10,75; 10,75 ml 0,1 n Ag^+

Daraus und dem gefundenen SCN^- -Wert findet man als Differenz:

Ber. HCN 4,15 mMol

Gef. 1,65 " ($\approx 10,75 - 9,1$)

Alkalische Hydrolyse

2,005 g 69,5 proz. $C_4H_9-N(SCN)_2$ (7,45 mMol) wurden in 10 ml Aceton gelöst und mit 200 ml 2 proz. NaOH bei Raumtemperatur 14 h stehen gelassen. Die Lösung färbte sich gelb unter Abscheidung von schwarz gefärbten Schwefel. Nach Absaugen verdünnt man mit H_2O auf 250 ml.

Die wäBrige Lösung enthält: OCN^- , S_n^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, $C_4H_9-NH_2$, NH_3 , wenig SO_4^{2-} und SCN^- .

a) $C_4H_9-NH_2$ und NH_3 ; 25 ml (1/10 von 250 ml) Lösung benötigen: 11,7; 11,85 ml; im Mittel: 11,8 ml 0,1 n HCl

Nach Abdestillieren des Amins und NH_3 mit Wasserdampf und saurer Spaltung von OCN^- wurde in diesen beiden Lösungen das OCN^-/NH_3 bestimmt.

11,1; 10,95 ml; im Mittel: 11,0 ml 0,1 n HCl

Ber. Gesamt-N 22,4 mAtom
Gef. 22,8 "

b) Der gesamte abfiltrierte Schwefel wird mit Br_2/H_2O oxydiert und als $BaSO_4$ gefällt. 383,8 mg (1,64 mMol) $BaSO_4$

c) Bestimmung des S in Lösung nach Oxydation mit Br_2/OH^- .
In 25 ml (1/10 von 250 ml) Lösung wurden 324,4 mg (1,39 mMol) $BaSO_4$ gefällt.

Ber. Gesamt-S 14,9 mAtom
Gef. 1,6 " + 13,9 mAtom = 15,5 mAtom

n-Propyl-dirhodanamin, $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{-N(SCN)}_2$

6,6 g 97 proz. Propyl-dichloramin (50 mMol) wurden in 25 ml absol. CH_3OH gelöst. Dazu tropft man unter Rühren in ~ 20 min 9,7 g (100 mMol) KSCN in 50 ml absol. CH_3OH . Die Reaktionstemperatur hält man durch Kühlen zwischen 0° und -5° .

Vom KCl 7,0 g (94 mMol) wird abgetrennt und das CH_3OH im Vakuum bei Raumtemperatur abgezogen. Nach Absaugen von wenig KCl gewinnt man 7,45 g ~ 72 proz. gelbes Öl. (62%)

Jodometrische Bestimmung: 1 ml 0,1 n $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ $\triangleq$ 4,33mg $\text{C}_3\text{H}_7\text{-N(SCN)}_2$
120,2 mg Sbst.: 20,15 ml 0,1 n $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$; Gef. 87,2mg $\text{C}_3\text{H}_7\text{-N(SCN)}_2$

Nach ~ 15 min Stehen bei Raumtemperatur schieden sich gelbe Schmierer ab. Erhitzt man das Öl langsam im Wasserbad so scheiden sich bei $\sim 50^\circ$ feste gelbe Stoffe ab. Bei $60\text{--}65^\circ$ verpufft die Substanz plötzlich unter starker Erwärmung und Ausstoßen gelber Wolken. Es hinterbleibt ein schwarzer Teer.

Bei -20° aufbewahrt, bleibt das Öl 2-3 Tage klar, dann trat Abscheidung ein, bis dahin nahm der Gehalt um $\sim 10\%$ ab.

Cinnamal-rhodanamin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH-CH=N-SCN}$

5 g 91 proz. (27,5 mMol) Cinnamal-N-chlorimin werden in 45 ml absol. CH_3OH gelöst und auf $30\text{--}35^\circ$ erwärmt. Dazu tropft man in 20 min unter Rühren eine Lösung von 4,40 g (45 mMol) KSCN in 30 ml absol. CH_3OH . Nach beendeter Zugabe hält man die Mischung noch 20 min bei 35° und saugt dann vom entstandenen KCl ab. 1,7 g (23 mMol)

116,1 mg Sbst.: 15,3 ml 0,1 n Ag^+

Ber. Cl 47,5; Gef. 46,7

Im Filtrat kristallisiert die Verbindung aus. Zur vollständigeren Abscheidung läßt man ~1 h bei -20° stehen, saugt ab, wäscht mit H_2O chloriufrei und trocknet im Exsiccator über CaCl_2 . Ausbeute: 3,7 g (72%) reine, gelbe Plättchen. Schmp. 86° unter Braunfärbung.

4,021 mg Sbst.: 9,423 mg CO_2 ; 1,543 mg H_2O

2,889 mg Sbst.: 0,384 ml N_2 (27° ; 750 Torr)

130,0; 148,0 mg Sbst.: 159,6; 180,9 mg BaSO_4

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$ Ber. C 63,8 H 4,3 N 14,9 S 17,0

(188) Gef. 64,0 4,3 14,9 16,9; 16,8

Gibt man zur Mutterlauge bis zur beginnenden Trübung Wasser und läßt bei -20° stehen, so kristallisieren 0,55 g 98 proz. Cinnamal-rhodanamin. Schmp. 81° . Gesamtausbeute: 82%

Weitere Ansätze brachten Ausbeuten von 78 und 86%.

Eigenschaften: Gelbe Plättchen, löslich in den üblichen organischen Solventien, unlöslich in kaltem H_2O ; beim Kochen mit H_2O erfolgt Zersetzung. Die Verbindung oxydiert HJ. Bei einem 78 Tage lang im Exsiccator bei Raumtemperatur aufbewahrtem Präparat sank der jodometrisch ermittelte Gehalt um 1,0%. Beim trockenem Erwärmen verpufft es unter Verkohlungs.

Löslichkeit von Cinnamal-rhodanamin in absol. CH_3OH bei 20° .

Man bereitet eine gesättigte Lösung von ~1,5 g in 60 ml absol. CH_3OH . Man pipettiert 10 ml der klaren Lösung ab und bestimmt den Gehalt jodometrisch:

20 ml 0,1 n $S_2O_3^{2-}$ 188 mg (1 mMol) $C_6H_5-CH=CH-CH=N-SCN$
 19,2 ; 19,2 ml 0,1 n $S_2O_3^{2-}$

Daraus ergibt sich: 1,8 g in 100 ml Lösung (20°)

Reduktion mit HJ und Bestimmung der entstehenden Stoffe:



100-200 mg Cinnamal-rhodanamin werden in 50 ml CH_3OH gelöst und mit 40 ml KJ-haltiger 2 n H_2SO_4 versetzt. Das ausgeschiedene Jod wird sofort mit 0,1 n $S_2O_3^{2-}$ gemessen.

128,0; 120,7; 199,5 mg Sbst.: 13,15; 12,8; 21,1 ml 0,1 n $S_2O_3^{2-}$

Ber. J_2 0,68; 0,64; 1,06 mMol

Gef. 0,66; 0,64; 1,06 "

Diese drei mit Thiosulfat austitrierten Lösungen wurden mit Lauge versetzt und das entstandene NH_3 mit Wasserdampf in 0,1 n HCl destilliert.

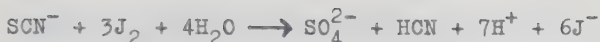
Verbrauch: 6,7; 6,4; 10,45 ml 0,1 n HCl

Ber. NH_4^+ 0,68 ; 0,64 ; 1,06 mMol

Gef. 0,67 ; 0,64 ; 1,05 "

Rhodanid -Bestimmung nach SCHWICKER (32)

Nach Reaktion von Cinnamal-rhodanamin mit HJ, versetzt man die Lösung mit 50 ml 0,1 n Jod, neutralisiert fast mit 2 n NH_3 und gibt dann noch ~50 ml NH_3 -haltige $B(OH)_3$ -Lösung hinzu, so daß alkalische Reaktion auftritt. Nach ~2 min säuert man mit 2 n H_2SO_4 an und mißt überschüssiges Jod mit 0,1 n $S_2O_3^{2-}$ zurück.



60 ml 0,1 n J $\triangleq$ 1 mMol SCN^-

Das bei der Reaktion mit HJ entstandene primär ausgeschiedene Jod muß mit berücksichtigt werden:

123,6 ; 119,8 mg Sbst.:

63,1 ml - 21,45 ml (zurück) = 41,65 ml 0,1 n J Verbrauch

62,7 ml - 19,3 ml (zurück) = 43,4 ml 0,1 n J "

Ber. SCN^- 0,66; 0,64 mMol

Gef. 0,69; 0,72 "

Zimtaldehyd-Nachweis: nach der Reduktion einer Probe mit HJ und Reduktion des Jods mit Thiosulfat fällt man den entstandenen Zimtaldehyd mit verd. alkoholischer Phenylhydrazin-Lösung als schwerlösliches Phenylhydrazon aus. Die erhaltenen gelben Kristalle wurden aus $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ umkristallisiert. Schmp. $168,5^\circ$ (Lit. 168°)

Saure Hydrolyse

1,277 g (6,78 mMol) Cinnamal-rhodanamin werden in 50 ml CH_3OH bei $\sim 30^\circ$ gelöst. Dazu gibt man 150 ml 10 proz. H_3PO_4 und schüttelt 30-60 min auf der Maschine. Von geringen Mengen gelbbrauner Stoffe filtriert man ab. Dann läßt man bei Raumtemperatur 18 h stehen und verdünnt mit H_2O auf 250 ml. Neben Zimtaldehyd, der als Phenylhydrazon identifiziert wurde, wurden NH_4^+ , SCN^- , HCN und SO_4^{2-} in der Lösung gefunden und bestimmt:

a) NH_4^+ , In 50 ml (1/5 von 250 ml) Lösung

13,30 ml 0,1 n HCl

Ber. NH_4^+ 6,78 mMol; Gef. 6,7 mMol

b) SO_4^{2-} , In 50 ml (1/5 von 250 ml) Lösung
91,0; 90,7 mg BaSO_4

Ber. SO_4^{2-} 2,26 mMol; Gef. 1,95 mMol

c) Gesamt-S nach Oxydation mit Bromwasser

In 25 ml (1/10 von 250 ml) Lösung

150,7 mg BaSO_4

Ber. Gesamt-S 6,78 mAtom; Gef. 6,45 mAtom

Aus Gesamt-S und SO_4^{2-} -Bestimmung ergibt sich:

Ber. SCN^- 4,52 mMol

Gef. 4,5 " (=6,45-1,95)

d) SCN^- und CN^- als Summe nach VOLHARD

In 25 ml (1/10 von 250 ml) Lösung

5,4; 5,4 ml 0,1 n Ag^+

Unter Verwendung des SCN^- -Wertes ergibt sich:

Ber. HCN 2,26 mMol;

Gef. 0,9 " (=5,4-4,5)

e) Zimtaldehyd; zu 25 ml (1/10 von 250 ml) Lösung
gibt man 1,1 g (10 mMol) Phenylhydrazin in 2 ml CH_3OH
und saugt nach 30 min Stehen die gebildeten Kristalle ab.

156,5 mg (0,705 mMol) Zimtaldehyd-phenylhydrazon.

Schmp. 158-162° (Lit. 168°)

Ber. Zimtaldehyd 6,78 mMol; Gef. 7,1 mMol

Benzal-rhodanamin, $C_6H_5-CH=N-SCN$

6,2 g 93,5 proz. (41,5 mMol) Benzal-N-chlorimin werden in 30 ml absol. CH_3OH gelöst, filtriert und auf 35° erwärmt. Dazu tropft man in ~ 20 min unter Rühren 5,8 g (60 mMol) KSCN in 30 ml absol. CH_3OH . Nach beendetem Zutropfen hält man das Gemisch noch 3 h bei 35° . Langsam erfolgt KCl-Abscheidung. KCl: 2,8 g (37 mMol)

Man gibt langsam 25 ml H_2O zur Reaktionslösung und läßt in der Kühltruhe auf -20° abkühlen. Es wurden 4,5 g farblose Nadeln mit einem SCN-Gehalt von 34,8 statt ber. 35,8 % erhalten. Rohausbeute: 65%. Ein weiterer gleicher Ansatz lieferte 59 % Rohausbeute mit einem SCN-Gehalt von 34,4%.

Zur Reinigung löst man die gesamte Menge in ~ 30 ml CH_3OH , filtriert und gibt langsam 35 ml H_2O zur Lösung, wobei die Substanz ausflockt. Man läßt auf -20° abkühlen, saugt ab und trocknet. Reinausbeute: 2,95 g (44%) Schmp. $45,5^\circ$.

4,170 mg Sbst.: 9,054 mg CO_2 ; 1,374 mg H_2O
 3,204 mg Sbst.: 0,490 ml N_2 (25° ; 742 Torr)
 89,1; 101,8 mg Sbst.: 10,85 ; 12,4 ml 0,1 n $S_2O_3^{2-}$

$C_8H_6N_2S$ Ber. C 59,2 H 3,7 N 17,3 SCN 35,8
 (162) Gef. 59,3 3,7 17,1 35,3; 35,4

Benzal-rhodanamin kristallisiert in Nadeln oder auch Plättchen und färbt sich beim Aufbewahren im Exsiccator bei Raumtemperatur gelb bis rotbraun. Die in H_2O unlösliche Substanz löst sich in den üblichen organischen Solventien. Bei einem 2 1/2 Monate im Exsiccator bei Raumtemperatur aufbewahrten Produkt sank der SCN-Gehalt von 35,4 auf 32,1%. Die Verbindung färbte sich dabei intensiv rotbraun.

o-Nitro-benzal-rhodanamin, $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{SCN}$

3,8 g 97 proz. (20 mmol) o-Nitro-benzal-N-chlorimin werden in 50 ml absol. CH_3OH gelöst. Dazu gibt man 2,9 g (30 mmol) KSCN in 20 ml absol. CH_3OH . Man erwärmt die Mischung ~ 4 h auf $40-45^\circ$, wobei langsame KCl-Abscheidung erfolgt. KCl: 1,2 g (16 mmol). Wird die Lösung langsam auf -20° abgekühlt, so scheidet sich die Verbindung in schwach gelben Plättchen aus. Absaugen, waschen mit H_2O , dann mit 2 ml -20° kaltem $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Ausbeute: 1,3 g (32%) reiner Substanz. Schmp. 97° unter Gelbfärbung.

Bei einem zweiten Ansatz wurde ein 97 proz. Präparat mit 25% Ausbeute gewonnen, das aus Methanol bei -20° bis -30° rein kristallisiert.

6,045 mg Sbst.: 10,307 mg CO_2 ; 1,021 mg H_2O
 3,918 mg Sbst.: 0,731 ml N_2 (23° ; 725 Torr)
 109,2 ; 95,7 mg Sbst.: 10,45; 9,15 ml 0,1 n $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

$\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ Ber. C 46,4 H 2,4 N 20,3 SCN 28,0
 (207) Gef. 46,5 1,9 20,5 27,8; 27,7

Die reine Verbindung ist gut löslich in den üblichen organischen Solventien, unlöslich aber in Petroläther und Wasser. Beim gelinden Erhitzen verpufft die Substanz. Nach 85 Tagen Aufbewahren im Exsiccator bei Raumtemperatur nahm der Gehalt von 27,8 auf 24,6 % ab; dabei färbte sich das Präparat intensiv gelb.

m-Nitro-benzal-rhodanamin, $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{SCN}$

3,7 g (20 mMol) m-Nitro-benzal-N-chlorimin werden in 100 ml absol. CH_3OH bei $30-40^\circ$ gelöst. Man gibt 2,9 g (30 mMol) KSCN in 20 ml absol. CH_3OH hinzu und erwärmt die Mischung ~ 4 h auf 55° . Danach waren 1,15 g (15,4 mMol) KCl ausgefällt, die abgetrennt wurden.

Nun tropft man langsam unter Rühren 150 ml H_2O zur Reaktionslösung, saugt die entstandenen gelben Flocken ab und kristallisiert aus 110 ml 60 Vol.-proz. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ um. Dann preßt man auf Ton und trocknet im Vakuum. Man gewinnt 2,2 g Rohprodukt mit einem SCN-Gehalt von 24,5 statt 28,0%.

Die Substanz muß, um rein erhalten zu werden, 3-5 mal aus 60 Vol.-proz. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ umkristallisiert werden. Dabei erhält man ~ 200 mg ($\sim 5\%$) farblose Kristalle. Schmp. 103° .

3,927 mg Sbst.: 6,676 mg CO_2 ; 0,870 mg H_2O
 2,392 mg Sbst.: 0,441 ml N_2 (27° ; 732 Torr)
 103,0 mg Sbst.: 9,9 ml 0,1 n $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

$\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$	Ber.	C 46,4	H 2,4	N 20,3	SCN 28,0
(207)	Gef.	46,4	2,5	20,1	27,9

In den üblichen organischen Solventien außer Petrol-äther löslich. An der Luft erfolgt rasch Gelbfärbung und beim gelindem Erwärmen in der Flamme leichtes Verpuffen.

o-Chlor-benzal-rhodanamin, $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{SCN}$

5 g 80,5 proz. (23 mMol) o-Chlor-benzal-N-chlorimin löst man in 20 ml absol. CH_3OH . Diese Lösung versetzt man

mit 3,4 g (35 mMol) KSCN in 30 ml absol. CH_3OH und erwärmt 2,5 h auf 40° . Langsam scheidet sich KCl aus. 1,1 g (15 mMol)

Nun werden 10-15 ml H_2O tropfenweise unter Rühren zur Reaktionslösung gegeben und langsam auf $\sim -30^\circ$ abgekühlt, wobei die Substanz farblos kristallisiert.

Rohausbeute: 1,1 g mit 28,1 statt 29,5% SCN-Gehalt.

Zur Reinigung löst man in 20 ml $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, filtriert und tropft langsam 9 ml H_2O hinzu. Nach Abkühlen auf -20° saugt man ab und trocknet im Vakuumexsiccator.

Reinausbeute: 0,95 g (21%) Schmp. $47,5^\circ$. Ein gleicher Ansatz führte zu einer Reinausbeute von 16%.

4,609 mg Sbst.: 8,266 mg CO_2 ; 1,009 mg H_2O

5,500 mg Sbst.: 0,686 ml N_2 (24° ; 737 Torr)

127,7; 89,9 mg Sbst.: 12,8; 9,1 ml 0,1 n $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

$\text{C}_8\text{H}_5\text{ClN}_2\text{S}$ Ber. C 48,9 H 2,6 N 14,2 SCN 29,5

(197) Gef. 49,0 2,5 13,9 29,1; 29,4

Löslich in den üblichen organischen Solventien; schwer in kaltem Petroläther. Ein im Exsiccator aufbewahrtes Präparat verfärbte sich nicht.

Anisal-rhodanamin, $p\text{-H}_3\text{CO-C}_6\text{H}_4\text{-CH=N-SCN}$

3,5 g (21 mMol) Anisal-N-chlorimin werden in 50 ml absol. CH_3OH gelöst und 2,9 g (30 mMol) KSCN in 20 ml absol. CH_3OH zugegeben. Man erwärmt 1,5 h auf 35° .

1,25 g (17 mMol) KCl fielen aus.

Nach Abfiltrieren wurde auf -20° gekühlt, abgesaugt und mit H_2O dann wenig eiskaltem C_2H_5OH gewaschen. Es entstanden 2,8 g reine, farblose Nadeln. Schmp. 71° .

Gibt man zur Mutterlauge bis zur beginnenden Trübung Wasser und läßt dann auf -20° abkühlen, so erhielt man noch 0,4 g reine Kristalle; Schmp. 71° . Ausbeute: 3,2 g (79%)

Ein zweiter gleicher Ansatz führte zu einem 96 proz. Präparat, mit 66% Ausbeute. Durch Umkristallisieren aus Isopropanol kann es leicht rein erhalten werden.

4,363 mg Sbst.: 9,020 mg CO_2 ; 1,581 mg H_2O
 2,423 mg Sbst.: 0,334 ml N_2 (28° ; 734 Torr)
 143,7 ; 104,4 mg Sbst.: 14,8; 10,7 ml 0,1 n $S_2O_3^{2-}$

$C_9H_8N_2OS$ Ber. C 56,2 H 4,2 N 14,6 SCN 30,2
 (192) Gef. 56,4 4,1 15,1 29,9; 29,7

Löslich in den üblichen organischen Solventien, schwer in Petroläther. Beim Erwärmen tritt leicht Verpuffung ein. Ein 75 Tage bei Raumtemperatur im Exsiccator verwahrtes Präparat enthielt nur noch 7,5 statt 30,2% SCN.

Piperonal-rhodanamin, $H_2C \begin{smallmatrix} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{smallmatrix} C_6H_5-CH=N-SCN$

4,95 g (27 mMol) Piperonal-N-chlorimin werden in 75 ml absol. CH_3OH gelöst. Man gibt 3,9 g (40 mMol) KSCN in 30 ml absol. CH_3OH hinzu und erwärmt die Mischung 1,5 h auf 45° . Es fallen 1,5 g (20 mMol) KCl aus.

Im Filtrat scheidet sich die Verbindung in leicht gelb gefärbten Kristallen aus. Ausbeute: 4,8 g (86%). Schmp. $91-94,5^{\circ}$

Nach dreimaligem Umkristallisieren aus CH_3OH schmolzen die farblosen Nadeln bei $93-94^\circ$.

4,778 mg Sbst.: 9,242 mg CO_2 ; 1,181 mg H_2O

3,311 mg Sbst.: 0,417 ml N_2 (23° ; 740 Torr)

114,2; 118,4 mg Sbst.: 10,9; 11,35 ml 0,1 n $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

$\text{C}_9\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ Ber. C 52,4 H 2,9 N 13,6 SCN 28,2

(206) Gef. 52,8 2,8 14,1 27,7; 27,8

Löslich in üblichen organischen Solventien außer Petroläther. Nach wochenlangen Aufbewahren bei Raumtemperatur änderte sich der SCN -Gehalt nicht.

Cinnamal-thio-oxim, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH-CH=N-SH}$

1,365 g (7,25 mmol) Cinnamal-rhodanamin werden in 75 ml Äther gelöst. Dazu gibt man 100 ml 1 proz. NaOH-Lösung (~ 25 mmol) und schüttelt das Ganze 4 h auf der Maschine. Die wäßrige, gelbe Phase wird einmal mit 50 ml Äther extrahiert; die vereinigten ätherischen Lösungen werden dann im Vakuumrotationsverdampfer vom Solvens befreit. Das erhaltene, infolge Hydrolyse mit Zimtaldehyd verunreinigte gelbe Präparat, wurde aus 60 ml 96 proz. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ umkristallisiert und mit 2 ml eiskaltem $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ gewaschen. Ausbeute: 460 mg (39%) Schmp. $127-129^\circ$. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ schmolz es konstant bei 131° .

4,981 mg Sbst.: 12,106 mg CO_2 ; 2,163 mg H_2O

3,429 mg Sbst.: 0,254 ml N_2 (27° ; 742 Torr)

105,4 mg Sbst.: 151,1 mg BaSO_4

$\text{C}_9\text{H}_9\text{NS}$ Ber. C 66,2 H 5,6 N 8,6 S 19,6

(163) Gef. 66,3 4,9 8,2 19,7

In der Mutterlauge des Thio-oxims wurde nach Einengen auf 10 ml der Zimtaldehyd als Phenylhydrazon vom Schmp. 162-166° (Lit. 168°) erfaßt.

Die schwach gelb gefärbten Stäbchen sind in der Kälte in Alkoholen schwer löslich, wenig löslich in Petroläther, leicht löslich in Äther, Benzol, CH_3CN , CHCl_3 , CS_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, Pyridin. Wasser löst die Verbindung kaum. Beim Stehen an der Luft erfolgt bald leichte Verfärbung. Bei -20° aufbewahrt ist die Verbindung haltbar.

Die alkalische wäßrige Phase enthält OCN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, NH_3 , kein SCN^- .

OCN^-/NH_3 -Bestimmung in wäßriger Lösung nach Verjagen von freiem NH_3 durch Erhitzen.

In 25 ml (1/4 von 100 ml Gesamt)Lösung
16,60; 16,50 ml 0,1 n HCl

Ber. OCN^- 7,25 mmol; Gef. 6,6 mmol

Es wurde versucht mit $\text{Hg}(\text{OOC-CH}_3)_2$ in Pyridin ein Hg-Salz zu gewinnen. Das erhaltene flockige gelbe Produkt enthielt aber viel zu wenig Kohlenstoff und Wasserstoff.

Die Methylierung mit CH_2N_2 in Äther brachte keinen Erfolg.

Saure Hydrolyse des Cinnamal-thio-oxims

a) 371 mg (2,27 mmol) Cinnamal-thio-oxim werden unter Erwärmen in 100 ml CH_3OH gelöst und mit 50 ml 2 n HCl ~ 3 h am Rückflußkühler erhitzt. Unter Schwefel-Abscheidung entweicht H_2S und SO_2 . Die wäßrige Lösung enthält NH_4^+ und Zimtaldehyd, aber kein Sulfat. Man filtriert vom Schwefel ab und verdünnt mit CH_3OH auf 200 ml.

NH₄⁺-Bestimmung; in 50 ml (1/4 der Gesamt)-Lösung
5,50; 5,55 ml 0,1 n HCl

Ber. NH₄⁺ 2,27 mMol

Gef. 2,20 " ; 2,22 mMol

Zimtaldehydbestimmung; in 50 ml (1/4 der Gesamt)-Lösung

Zu dieser Lösung gibt man 1,1 g (~10 mMol) Phenylhydrazin in 5 ml CH₃OH. Man läßt ~1 h stehen, verdünnt zur möglichst vollständigen Abscheidung des Phenylhydrazons mit einigen ml H₂O, saugt ab und wäscht mit H₂O. Nach Trocknen bei 100° wurden 109 mg (0,49 mMol) Zimtaldehyd-phenylhydrazon vom Schmp. 158-168° (Lit. 168°) erhalten. Eine Probe wurde aus C₂H₅OH umkristallisiert. Schmp. 168°

Ber. Zimtaldehyd 2,27 mMol

Gef. 1,96 "

b) SO₂ und H₂S als Summenbestimmung; S-Analyse

239,9 mg (1,47 mMol) Cinnamal-thio-oxim werden in 50 ml CH₃OH unter Erwärmen gelöst und mit 50 ml 2 n HCl versetzt. Man erhitzt auf dem Wasserbad unter Rückflußkühlung und spült das entstehende SO₂ und H₂S mit N₂ in zwei auf 0° gekühlte, hintereinander geschaltete Absorptionsgefäße, die 24,5 ml und 9,6 ml 0,1 n J enthalten. Nach ~2 h war keine Gasentwicklung mehr zu beobachten.

9,6 ml 0,1 n J $\blacktriangle$ 0,480 mMol (H₂S + SO₂), also 32,6% vom Gesamt-S.

Bei weiteren Ansätzen wurden 36,8, 31,6, 27,8 und 42,6% (H₂S + SO₂) als Anteil am Gesamt-S erhalten.

Der bei der Hydrolyse entstandene elementare Schwefel wurde mit CS_2 gelöst, das Solvens entfernt und mit $\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$ zu Sulfat oxydiert.

190,4 mg (0,82 mMol) BaSO_4 , d.s. 55,7% vom Gesamt-S.

Die gesamte wäßrige Hydrolysenlösung wurde von CS_2 -Spuren befreit, mit $\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$ oxydiert und entstandenes Sulfat als BaSO_4 gefällt.

32,2 mg (0,14 mMol) BaSO_4 , also 9,5% vom Gesamt-S.

98% des Gesamt-S wurden erfaßt.

c) Analyse des $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$ -Gemisches

204,5 mg (1,25 mMol) Cinnamal-thio-oxim wurden wie unter b) hydrolysiert, das Gasgemisch analog aufzufangen.

10,65 ml 0,1 n J Δ 0,53 mMol ($\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$) d.s. 42,4% vom Gesamt-S.

Die mit 0,1 n $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -Lösung austitrierte Reaktionslösung wurde filtriert, mit 2 n HCl angesäuert und entstandenes Sulfat gefällt. 91,4 mg (0,39 mMol) BaSO_4 wurden ausgewogen.

Das Gasgemisch besteht demnach aus $\sim 74\%$ SO_2 und $\sim 26\%$ H_2S . Bei einem zweiten Ansatz enthielt das Gasgemisch $\sim 65\%$ SO_2 und $\sim 35\%$ H_2S .

Qualitative alkalische Hydrolyse

~ 100 mg Cinnamal-thio-oxim werden mit 4 ml 4 n NaOH solange erhitzt, bis sich alles löst und kein NH_3 mehr ent-

weicht. Die Lösung färbte sich rot und Zimtaldehyd-Geruch trat auf. Die wäßrige Lösung enthielt S_n^{2-} und $S_2O_3^{2-}$. Nach Ansäuern der Lösung trat Entfärbung und sofortige S-Abscheidung ein. SO_3^{2-} konnte nicht nachgewiesen werden.

Benzal-thio-oxim, $C_6H_5-CH=N-SH$

1,348 g 96 proz. Benzal-rhodanamin (~ 8 mMol) werden in 75 ml Äther gelöst, filtriert und mit 100 ml 1 proz. NaOH-Lösung (25 mMol) 2,5 h auf der Maschine geschüttelt. Das Rohprodukt wurde aus 25 ml 96 proz. C_2H_5OH umkristallisiert. Man erhielt 180 mg ($\sim 17\%$) Benzal-thio-oxim. Schmp. $120,5 - 124^\circ$.

Nach nochmaligem Umkristallisieren aus C_2H_5OH schmolz es konstant bei $123-124^\circ$.

3,699 mg Sbst.: 8,233 mg CO_2 ; 1,537 mg H_2O
2,575 mg Sbst.: 0,245 ml N_2 (24° ; 739 Torr)

C_7H_7NS Ber. C 61,3 H 5,1 N 10,2
(137) Gef. 60,8 4,7 10,6

Die fast farblosen Stäbchen sind in der Kälte in Alkoholen schwerlöslich, wenig löslich in Petroläther und leicht löslich in Äther, Benzol, $CHCl_3$, CS_2 , $(CH_3)_2CO$, Pyridin. Unlöslich in H_2O . Beim Stehen bei Raumtemperatur erfolgt Gelbfärbung; bei -20° ist Benzal-thio-oxim beständig.

OCN^-/NH_3 -Bestimmung nach Abtreiben von freiem NH_3

25 ml ($1/4$ von 100 ml Gesamt)-Lösung verbrauchten 18,6; 18,5 ml 0,1 n HCl

Ber. OCN^- 7,95 mMol; Gef. 7,42 mMol

o-Nitro-benzal-thio-oxim, $O_2N-C_6H_4-CH=N-SH$

906 mg (4,37 mMol) o-Nitro-benzal-rhodanamin werden in 75 ml Äther gelöst und mit 100 ml 1 proz. NaOH-Lösung (~ 25 mMol) 2 h auf der Maschine geschüttelt. Die wäßrige Phase färbte sich tief rotbraun.

Die erhaltenen gelben Stäbchen wurden aus 45 ml 96 proz. C_2H_5OH umkristallisiert. Ausbeute: 350 mg (44%), Schmp. $125-133^\circ$. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus 35 ml C_2H_5OH erhielt man 295 mg (37%) gelbe Kristalle. Schmp. 125°

3,631 mg Sbst.: 6,203 mg CO_2 ; 0,978 mg H_2O
 4,031 mg Sbst.: 0,574 ml N_2 (23° ; 725 Torr)
 111,9 mg Sbst.: 140,9 mg $BaSO_4$

$C_7H_6N_2O_2S$	Ber. C 46,1	H 3,3	N 15,4	S 17,6
(182)	Gef. 46,6	3,0	15,7	17,3

Schwerlöslich in Alkoholen, CH_3CN und Petroläther.
 Gut löslich in Äther, Benzol, $CHCl_3$, Pyridin, CS_2 ,
 $(CH_3)_2CO$. Unlöslich in H_2O . Haltbar bei -20° .

OCN^-/NH_3 -Bestimmung nach Abtreiben von freiem NH_3

In 20 ml (1/5 von 100 ml Gesamt)-Lösung
 6,7; 7,0 ml 0,1 n HCl; Mittel 6,85 ml 0,1 n HCl

Ber. OCN^- 4,37 mMol; Gef. 3,43 mMol

m-Nitro-benzal-thio-oxim, $O_2N-C_6H_4-CH=N-SH$

1,063 g 80 proz. m-Nitro-benzal-rhodanamin (4,1 mMol) werden in 100 ml Äther gelöst und mit 200 ml 2 proz. NaOH-Lösung (~ 100 mMol) 3 h auf der Maschine

geschüttelt. Die wäßrige Lösung färbte sich rotbraun. Die erhaltenen bräunlichen Kristalle wurden aus 100 ml 96 proz. C_2H_5OH umkristallisiert und mit 5 ml kaltem C_2H_5OH gewaschen. Ausbeute: 150 mg (20%), Schmp. 156-158°.

Zur Elementaranalyse wurde noch zweimal aus CH_3CN umkristallisiert. Die schwach gelbe Verbindung schmolz konstant bei 162°.

4,474 mg Sbst.: 7,652 mg CO_2 ; 1,134 mg H_2O
 3,723 mg Sbst.: 0,510 ml N_2 (27°; 740 Torr)
 76,7 mg Sbst.: 97,0 mg $BaSO_4$

$C_7H_6N_2O_2S$	Ber.	C 46,1	H 3,3	N 15,4	S 17,6
(182)	Gef.	46,7	2,8	15,2	17,4

Die Verbindung ist durch geringe Verunreinigung schwach gelb gefärbt. Schwerlöslich in Alkoholen, auch in der Hitze, und Petroläther. Mäßig gut in Äther, CH_3CN . Leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$, $(CH_3)_2CO$, CS_2 . Unlöslich in H_2O .

OCN^-/NH_3 -Bestimmung nach Verjagen von freiem NH_3

In 40 ml (1/5 von 200 ml Gesamt)-Lösung
 6,6; 6,5 ml 0,1 n HCl

Ber. OCN^- 4,1 mMol; Gef. 3,3 mMol

o-Chlor-benzal-thio-oxim, $Cl-C_6H_4-CH=N-SH$

752 mg (3,82 mMol) o-Chlor-benzal-rhodanamin werden in 75 ml Äther gelöst und mit 100 ml 1 proz. NaOH-Lösung (~25 mMol) 2 h auf der Maschine geschüttelt. Nach Abziehen

des Äthers und Umkristallisieren des Rohproduktes aus 35 ml 96 proz. C_2H_5OH erhält man 310 mg (47%) farblose Nadeln. Schmp. 130° .

Nach nochmaligem Umkristallisieren aus C_2H_5OH blieb der Schmp. konstant.

4,700 mg Sbst.: 8,544 mg CO_2 ; 1,279 mg H_2O
 2,835 mg Sbst.: 0,211 ml N_2 (23° ; 725 Torr)
 89,7; 102,3 mg Sbst.: 118,8; 138,0 mg $BaSO_4$

C_7H_6ClNS Ber. C 49,0 H 3,5 N 8,2 S 18,7
 (172) Gef. 49,6 3,0 8,2 18,2; 18,5

Die Verbindung färbt sich beim Liegen an der Luft gelb. Bei -20° aufbewahrt ist sie haltbar. Schwerlöslich in der Kälte in Alkoholen und CH_3CN , mäßig in Petroläther. Gut löslich in Äther, Benzol, $CHCl_3$, Pyridin, $CHCl_3$, CS_2 ; unlöslich in H_2O .

OCN^-/NH_3 -Bestimmung nach Verjagen von freiem NH_3

In 50 ml ($1/2$ von 100 ml Gesamt)-Lösung
 10,1 ml 0,1 n HCl

Ber. OCN^- 3,82 mMol; Gef. 2,02 mMol

Anisal-thio-oxim, $p-H_3CO-C_6H_4-CH=N-SH$

1,131 g (5,9 mMol) Anisal-rhodanamin werden in 75 ml Äther gelöst und mit 100 ml 1 proz. NaOH-Lösung (~ 25 mMol) 2 h auf der Maschine geschüttelt. Die aus der ätherischen Phase erhaltenen gelben Kristalle werden aus 40 ml 96 proz. C_2H_5OH umkristallisiert. Die farblosen Plättchen werden mit 5 ml eiskaltem C_2H_5OH gewaschen. Ausbeute: 245 mg (25%), Schmp. $119-122^{\circ}$ unter Gelbfärbung.

Der Schmelzpunkt änderte sich nach mehrfachem Umkristallisieren aus C_2H_5OH oder $(CH_3)_2CHOH$ oder CH_3CN nicht. Die Verbindung wurde nicht rein erhalten.

2,436 mg Sbst.: 4,955 mg CO_2 ; 0,906 mg H_2O
 4,731 mg Sbst.: 0,364 ml N_2 (24°; 743 Torr)

C_8H_9NOS Ber. C 57,5 H 5,4 N 8,4
 (167) Gef. 55,5 4,2 8,6

Schwerlöslich in der Kälte in Alkoholen, CH_3CN und Petroläther. Gut löslich in Äther, Benzol, $CHCl_3$, CS_2 , Pyridin.

OCN^-/NH_3 -Bestimmung nach Verjagen von freiem NH_3

In 25 ml (1/4 von 100 ml Gesamt)-Lösung
 9,5; 9,5 ml 0,1 n HCl

Ber. OCN^- 5,9 mMol; Gef. 3,8 mMol

Piperonal-thio-oxim, $H_2C \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown O \end{array} C_6H_3-CH=N-SH$

984 mg (4,77 mMol) Piperonal-rhodanamin werden in 75 ml Äther gelöst und mit 100 ml 1 proz. NaOH 2 h geschüttelt. Nach Abziehen des Äthers wurde das gelbe Substanzgemisch aus 125 ml 96 proz. C_2H_5OH umkristallisiert. Ausbeute: 140 mg (16%) gelbe Kristalle, Schmp. 141-149°.

Die Verbindung wurde durch Umkristallisieren nicht reiner erhalten.

3,128 mg Sbst.: 6,123 mg CO_2 ; 0,780 mg H_2O
 3,075 mg Sbst.: 0,211 ml N_2 (25°; 742 Torr)

$C_8H_7NO_2S$ Ber. C 53,0 H 3,9 N 7,7
 (181) Gef. 53,4 2,8 7,7

Schwer löslich in der Kälte und in der Hitze in Alkoholen und Petroläther. Auch kaltes $\text{H}_3\text{C-CN}$ löst schwer. Gut löslich in CHCl_3 , CS_2 , Benzol, Pyridin, Äther, mäßig in Aceton. Unlöslich in H_2O .

OCN^-/NH_3 nach Abtreiben von freiem NH_3

In 40 ml ($1/3$ von 120 ml) Lösung

11,4; 11,45 ml 0,1 n HCl

Ber. OCN^- 4,77 mMol; Gef. 3,44 mMol

Thio-oxime durch Umsetzung von NaSH mit N-Chlorimininen in absol. CH_3OH herzustellen, gelang nicht. Durch Oxydation des HS^- entstand Schwefel und NH_3 .

Cyanamid, $\text{H}_2\text{N-CN}$

5,8 g 98 proz. (50 mMol) $\text{H}_2\text{NOSO}_3\text{H}$ werden in 25 ml H_2O gelöst und mit 10 ml 5 m KOH (50 mMol) bei $\sim 0^\circ$ neutralisiert. Dazu tropft man in ~ 15 min bei 0° bis -5° 3,25 g (50 mMol) KCN in 25 ml H_2O . Nach beendeter Zugabe versetzt man die Reaktionslösung mit einer ammoniakalischen Lösung von 17 g (100 mMol) AgNO_3 in 50 ml H_2O . Das ausgefallene gelbe Ag-Salz wird abgesaugt, mit H_2O , dann $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ gewaschen und bei 80° getrocknet. Ausbeute: 11,8 $\text{Ag}_2\text{N-CN}$ (92%)

5,200 mg Sbst.: 0,534 ml N_2 (26° ; 731 Torr)

104,5; 125,1 mg Sbst.: 8,05; 9,70 ml 0,1 n SCN^-

Ag_2NCN Ber. Ag 84,3 N 11,0

(256) Gef. 83,1; 83,7 11,3

Schon CARO (33) fand, daß die Ag-Werte bei der Titration nach VOLHARD mit $0,1 \text{ n SCN}^-$, zu niedrig ausfallen.

Will man das freie Cyanamid gewinnen, so fällt man nach beendeter Reaktion entstandenes K_2SO_4 mit CH_3OH aus, saugt davon ab und verflüchtigt die Solventien bei 35° im Vakuum. Das erhaltene, etwas K_2SO_4 enthaltene Öl, nimmt man mit Äther auf, filtriert, trocknet mit Na_2SO_4 und vertreibt den Äther. Das Öl kristallisiert beim Abkühlen zu leicht gelblichen Nadeln. Schmp. $36-38^\circ$ (Lit. 40°).

Reaktion von CCN^- mit $\text{H}_2\text{NOSO}_3^-$

a) bei Raumtemperatur im Molverhältnis 1:1

5,71 g (50 mmol) 99 proz. $\text{H}_2\text{NOSO}_3\text{H}$ werden in 50 ml H_2O gelöst und bei 0° mit 10 ml 5 m KOH-Lösung gegen Methylrot vorsichtig neutralisiert. Zu dieser Mischung gibt man langsam eine Lösung von 4,1 g 98,5 proz. KOCN (50 mmol) in 30 ml H_2O und läßt bei Raumtemperatur stehen. Nach ~24 h hatten sich farblose Kristalle abgeschieden, die sich im Laufe der Umsetzung noch vermehrten. Stetige CO_2 -Entwicklung war zu erkennen. Nach 5 Tagen Reaktionszeit war praktisch keine Hydroxylamin-O-sulfonsäure mehr vorhanden. Die Kristalle wurden abgesaugt, mit warmen Wasser sulfatfrei gewaschen und getrocknet. Man gewann 0,35 g vom Schmp. 250° .

Die Substanz erwies sich als Hydrazo-dicarbonamid, $\text{H}_2\text{NOC-NH-NH-CONH}_2$ (Lit. Schmp. $246-258^\circ$)
Ausbeute: 0,35 g (18%), bezogen auf KOCN.

4,565 mg Sbst.: 3,331 mg CO₂; 1,892 mg H₂O
 1,610 mg Sbst.: 0,671 ml N₂ (24°; 737 Torr)

C₂H₆N₄O₂ Ber. C 20,3 H 5,1 N 47,4
 (118) Gef. 19,9 4,6 46,5

Die Kristalle sind wenig löslich in Wasser, unlöslich in Äther und Alkoholen. Mit heißer 2 n Lauge und auch beim trockenem Erhitzen entweicht NH₃. Beim Erwärmen mit konz. H₂SO₄ entsteht CO₂; macht man daraufhin alkalisch, so wird Fehling'sche Lösung reduziert. Nach saurer Spaltung wurde entstandenes Hydrazin als Salicylyden-azin vom Schmp. 214° (Lit. 213-214°) erfaßt.

b) bei ~60° im Molverhältnis 1:1

4,1 g 98,5 proz. KOCN (50 mMol) wurden in 30 ml H₂O gelöst und auf ~60° im Wasserbad erwärmt. Dazu ließ man -10° kalte, gegen Methylrot neutralisierte H₂NOSO₃H-Lösung tropfen, erhalten aus 5,71 g (50 mMol) 99 proz. H₂NOSO₃H in 20 ml H₂O und 10 ml CH₃CH und 10 ml 5 m KOH-Lösung. Während des Zutropfens wurde heftig gerührt. Es wurde 2 h bei ~60° gehalten und dann über Nacht stehen gelassen. Danach war kaum noch H₂NOSO₃⁻ vorhanden.

0,35 g Hydrazo-dicarbonamid (18%), bezogen auf KOCN, wurden nach Waschen mit warmen H₂O aus dem Bodenkörper isoliert.

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

- (1) H.LECHER, M.WITTEW, W.SPEER, Ber.dtsch.chem.Ges.56,
1104 (1923)
- (2) H. STALL, H.GOEHRING, Angew.Chem. 58, 52 (1945)
- (3) M.GOEHRING, Z.anorg.allg.Chem. 253, 316 (1947)
- (4) M.KUHN, R.MECKE, Chem.Ber. 93, 620 (1960)
- (5) H.SCHRADER, Houben-Weyl Bd.11/2, S.746, Fußnote 4,
G.Thieme Verlag Stuttgart (1958)
- (6) A.BARONI, Atti Accad.naz.Lincei, Rend **[6]** 23, 139(1936)
- (7) HOUBEN-WEYL, Bd.9, S.277, G.Thieme Verlag Stuttgart(1955)
- (8) R. GÖSL, A.MEUWSEN, Z.anorg.allg.Chem.314, 334 (1962)
- (9) R. GÖSL, Angew.Chem. 74, 329 (1962)
- (10) R.N.HALTER, Ph.D.thesis, University of Illinois, 1954
- (11) R.S. HANSLICK, U.S.Patent 2.261.024(1942); C.A.36, P930
- (12) G.SMITH, G.ALLIGER, E.CARR, K.YOUNG, J.Org.chem. 14
935 (1949)
- (13) W.CEBULA, Dissertation, Erlangen-Nürnberg, 1964
- (14) J.SCHÖBERTH, Dissertation, Erlangen-Nürnberg, 1965
- (15) A.KURTENACHER, M.KAUFFMANN, Z.anorg.allg.Chem.148, 256(1925)
- (16) F.RASCHIG, Verh.Ges.deutsch.Naturforsch.u.Ärzte,II,120(1907)
- (17) W.F.SHORT, Chem.News, 126, 100 (1923)
- (18) HOUBEN-WEYL, Bd.8, S.131,135, G.Thieme Verlag Stuttgart(1952)
- (19) J.THIELE, Liebigs Ann.Chem. 270, 7 (1892)
- (20) F.SCHMIDT, O.F.SCHULZ, M.NASSAU, Z.anorg.allg.Chem.147,
144 (1925)
- (21) H.J.MATSUGUMA, L.F.AUDRIETH, J.Inorg.Nucl.Chem,12,186(1959)
- (22) R.GÖSL, A.MEUWSEN, Chem.Ber. 92, 2526 (1959)
- (23) A.MEUWSEN, H.TISCHER, Z.anorg.allg.Chem. 294, 287(1958)
- (24) G.H.COLEMAN, H.L.JOHNSON, Inorg.Syntheses, I,60 (1939)
- (25) G.H.COLEMAN, J.Amer.chem.Soc. 55, 3003 (1933)
- (26) L.K.JACKSON, J.Amer.chem.Soc. 69, 1539 (1947)
- (27) C.R.HAUSER, M.L.HAUSER, A.G.GILLASPIE, J.Amer.chem.Soc.
52, 4159 (1930)

- (28) C.R.HAUSER, A.G.GILLASPIE, J.W.LE MAISTRE, J.Amer.chem.Soc.
57, 567 (1935)
- (29) F.FEIGL, Tüpfelanalyse Bd. I, 289, Akademische Verlags
G.M.B.H. Frankfurt/a.M. (1960)
- (30) Handbuch der analyt. Chemie, 1.Hauptgruppenband, S.125,
Springer Verlag Berlin (1944)
- (31) F. FEIGL, Tüpfelanalyse Bd. I, 283, Akademische Verlags
G.M.B.H. Frankfurt/a.M. (1960)
- (32) A. SCHWICKER, Z.analyt.Chem. 77, 278 (1929)
- (33) N. CARO, Angew. Chem. 23, 2405 (1910)

L e b e n s l a u f

Am 16. September 1936 wurde ich als Sohn des Geschäftsführers Moritz K r a f t und seiner Ehefrau Gunda, geb. Röttenbacher, als zweitältestes von vier Geschwistern in Nürnberg geboren.

Von 1942 bis 1948 besuchte ich die Volksschule in Lauf/Pegnitz und Nürnberg, vom September 1948 bis Juli 1951 die Oberrealschule in Hersbruck. Im September 1951 trat ich in die Oberrealschule a.d. Wölckernstraße in Nürnberg ein und legte dort im Juli 1957 die Reifeprüfung ab.

Seit November 1957 studiere ich an der Universität Erlangen-Nürnberg Chemie. Im Juli 1960 legte ich die Diplomchemiker-Vorprüfung, im Juli 1962 den mündlichen Teil der Diplomchemiker-Hauptprüfung ab. Meine Diplomarbeit und die Arbeit zur Erlangung des Doktorgrades führte ich am Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg aus.

Fotodruck

– Wiltrud Hogl, Erlangen, Brüxer Straße 9, (Nähe Röthelheimbad) Telefon 1636 –